

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

Departamento de Conservação e Restauro

A cor na pintura balinesa

Caracterização dos pigmentos da pintura balinesa

Por

Maria do Rosário Moreira de Carvalho Pereira Marcelino

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientação: Doutora Solange Muralha

Lisboa

2009

Agradecimentos

Chegado o momento da conclusão do meu mestrado em Conservação e Restauro, impõe-se-me salientar que este não teria sido possível sem o contributo de um conjunto de pessoas e instituições a quem quero deixar expresso o meu agradecimento.

Em primeiro lugar, queria agradecer à Doutora Solange Muralha, orientadora desta tese, pelos seus ensinamentos e contributo no desenvolvimento de todo o processo analítico, mas também pela prontidão e disponibilidade sempre demonstradas.

À Professora Doutora Maria João Melo e ao Professor Doutor Pires de Matos agradeço pelo apoio que me foi dado na continuação da minha tese.

Gostaria também de agradecer ao Museu Nacional de Etnologia e ao Museu do Oriente por me terem facultado o acesso às pinturas balinesas, objectos de estudo do meu trabalho. À Dr.^a Sofia Campos Lopes gostaria de deixar um especial agradecimento pois, o seu contributo foi determinante para o desenvolvimento deste trabalho e também pela sua grande amabilidade, disponibilidade, apoio e confiança que me foi depositada.

Agradeço a todas as pessoas do Departamento de Conservação e Restauro que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, destacando a Doutora Márcia Vilarigues, pelo suporte técnico, o Professor Doutor Rui Silva, membro do CENIMAT, pela sua preocupação e paciência durante as análises por SEM-EDS e à Ana Maria pela sua eficiência e simpatia.

À Dr.^a Maria Manuel quero agradecer pela sua disponibilidade e pelos contactos efectuados.

Além disso, este trabalho foi beneficiado pelo contacto com o pintor I Gusti Wedagama, a quem quero deixar o meu agradecimento pela transmissão dos seus conhecimentos e pelo envio das encomendas de Bali.

Aos meus amigos que acompanharam mais de perto todo o meu percurso universitário, Maria Avillez, Maria Bastião, Bruna, Cláudia, João, Joana e Chica, um grande obrigada pelo apoio, paciência e sobretudo amizade.

À minha família agradeço pelo apoio incondicional e confiança.

A todos, muito obrigada!

Índice

Resumo	1
I. Introdução	2
I.1 Caracterização e enquadramento da pintura tradicional balinesa	2
I.2 Espectroscopia de Raman.....	4
I.3 Pigmentos orgânicos sintéticos	5
II. Objectivo do estudo	7
III. Parte experimental	8
IV. Resultados e Discussão.....	8
IV.1 Brancos.....	9
IV.2 Pretos e cinzentos	11
IV.3 Vermelhos e rosas.....	14
IV.4 Amarelos, laranjas e castanhos	17
IV.5 Azuis e Verdes	22
V. Conclusões.....	27
Bibliografia.....	29
Anexo I – Pigmentos orgânicos sintéticos	32
I.1 Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais.....	32
I.2 Estruturas químicas de pigmentos orgânicos sintéticos.....	41
I.3 Espectros Raman de pigmentos orgânicos sintéticos obtidos da literatura	42
Anexo II – Objectos de estudo	43
Anexo III – Parte experimental	47
III.1 Amostragem: Mapeamentos.....	47
III.2 Técnicas de exame e análise	49
Anexo IV – Resultados experimentais	50
IV.1 Resultados obtidos da análise por μ -XRF e SEM-EDS	50
IV.2 Resultados obtidos da análise por μ -R	51
Anexo V – Resumo da comunicação oral apresentada na conferência TECHNART 2009, Atenas de 27 a 30 de Abril de 2009	56

Resumo

Os bens etnográficos enquanto objectos representativos da actividade humana (de um individuo ou grupo cultural) permitem o estudo de aspectos de uma cultura, oferecendo designadamente informações sobre a vida social, economia e politica, mas também acerca da língua, folclore, arte, religião, rituais e crenças.

No presente trabalho foi efectuado um estudo de quatro objectos etnográficos, quatro pinturas sobre tela provenientes da Indonésia (ilha de Bali), e que fazem parte do espólio de dois museus etnográficos portugueses: o Museu Nacional de Etnologia e o Museu do Oriente.

As informações de que se dispunha à partida eram muito escassas e a investigação levada a cabo começou por uma breve aproximação ao contexto histórico-artístico e social dos objectos, em simultâneo com a realização de um conjunto de análises laboratoriais com o intuito de caracterizar os materiais pictóricos. A selecção das pinturas foi realizada de forma a permitir estudar a evolução da paleta de cores da pintura balinesa ao longo de aproximadamente um século. A principal técnica de exame e análise escolhida para a identificação dos pigmentos foi a microscopia Raman (μR) por ser uma técnica que tem vindo a demonstrar inúmeras vantagens no estudo do património cultural.

Os resultados obtidos permitiram chegar à conclusão que, se por um lado observa-se consistência na iconografia retratada em todas as pinturas, por outro, constatou-se uma evolução dos materiais utilizados na execução destas pinturas. Foi possível identificar que os pigmentos presentes nas pinturas mais antigas coincidiam com os empregues na pintura balinesa tradicional, ou seja, verificou-se a presença de pigmentos inorgânicos como: hematite, goetite, vermelhão e pigmento negro à base de carbono. Nas pinturas mais recentes, a gama de cores observada é mais ampla devido à presença de pigmentos orgânicos sintéticos pertencentes às seguintes subclasses: naftol AS, diarilido e ftalocianina. A introdução destes pigmentos sintéticos pode dever-se às influências de artistas ocidentais que se mudaram para Bali após a I Guerra Mundial. Em todas as pinturas foi possível identificar uma camada de preparação à base de amido, característica da pintura tradicional Balinesa.

Surgiu também a oportunidade de efectuar um estudo comparativo com amostras de pigmentos enviadas de Bali, por um pintor balinês, o que permitiu complementar a análise dos pigmentos. Verificou-se que na sua maioria pertenciam aos pigmentos usados na pintura balinesa tradicional.

O trabalho desenvolvido permitiu conhecer melhor os processos tecnológicos e matérias-primas empregues na execução deste tipo de pintura oriental.

Deste trabalho resultou a realização de uma comunicação oral com o título: *Indonesian painting: pigment characterisation of modern Balinese painting by Raman microscopy*, apresentada na conferência internacional TECHNART 2009: *Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage*, decorrida em Atenas de 27 a 30 de Abril de 2009.

I. Introdução

I.1 Caracterização e enquadramento da pintura tradicional balinesa

A influência indiana sobre a Indonésia terá começado aproximadamente no século VIII, na ilha de Java. A difusão do Hinduísmo e do Budismo originou mudanças nos estilos artísticos e na iconografia. Observam-se influências da pintura indiana na pintura balinesa, contudo a primeira caracteriza-se por ser mais naturalista e voluptuosa, enquanto a balinesa é mais estilizada e carregada de simbolismos [1]. Foram também evidentes outras influências na pintura balinesa, como as provenientes de Java e da China. Por esta diversidade de influências, o estudo da arte tradicional balinesa pode ser considerado um processo complexo [2].

A pintura balinesa tradicional começou por ser muito ligada à religião Hindu¹ e ideais mitológicos. Foi desde sempre criada com um fim funcional, nomeadamente para ser usada em rituais religiosos pois faz parte das várias oferendas sagradas que são feitas aos deuses e antepassados durante as cerimónias e simbolizam a expressão da devoção. A pintura não era meramente decorativa, nem tinha o objectivo de expressar a personalidade/imaginação pessoal do artista, mas sim revelar o mundo invisível – o *nikala* [2]. Uma outra função que estava associada à arte, segundo Ramseyer era a exaltação das origens divinas dos governantes, a propagação dos novos valores e postulados associados à soberania e a informação do observador acerca dos padrões éticos e morais [3]. Como tal, as pinturas tradicionais resultaram em pinturas muito convencionais, baseadas em premissas formais, estilísticas e iconográficas que o pintor era obrigado a seguir se quisesse ser compreendido [2,3].

Iconografia

Os principais temas representados na pintura tradicional balinesa eram retirados dos antigos poemas e prosas javaneses que constituem derivações dos épicos indianos: *Ramayana*, *Mahabharata* e *Pancatantra* [1,2,4,6]. Contos tradicionais sobre a origem dos balineses eram também retratados.

O teatro de sombras, *wayang kulit*, foi possivelmente e desde sempre, como verificou-se ao longo do século XX, o principal meio de transmissão da narrativa em Bali. Como tal, pode observar-se imensos paralelismos entre o teatro de sombras e a pintura tradicional, nomeadamente no que diz respeito à função, à forma e ao conteúdo. Por este motivo, em Bali a pintura tradicional é por vezes referida como *lukisan wayang*, ou seja, pintura *wayang*. Assim sendo, as representações pictóricas caracterizam-se pela sua bidimensionalidade, pois não há qualquer ilusão de profundidade, preocupação da perspectiva, nem horizonte que separe a terra do céu. As cenas representadas encontram-se divididas por fronteiras bem delimitadas, não existe fusão [2]. Tal como no *wayang*, na pintura tradicional as personagens encontram-se dispostas no lado esquerdo direito da pintura (segundo a perspectiva do observador), dependendo se pertencem à fracção de Deus ou do demónio

¹ Agama Hindu Bali constitui o hinduísmo balinês.

[2]. As cores dos deuses e das personagens oscilam de acordo com o significado mais ou menos sagrado ou profano, que estes assumem [5].

Matérias e técnicas

Os materiais utilizados na construção do suporte das pinturas tradicionais eram de diferentes naturezas. O mais comum era o algodão para a construção de uma tela. Ocasionalmente, utilizava-se também a madeira e mais excepcionalmente, o couro. Numa fase posterior, as pinturas eram também executadas sobre uma espécie de papel (*ulanga*) que era obtido a partir da casca das árvores [2].

Os diferentes formatos de tela que podem observar-se nas pinturas tradicionais balinesas estão associados às suas funções, pois uma pintura era realizada para ser colocada num recinto familiar específico ou num templo de uma vila². Existem quatro formatos distintos, que estão relacionados com a sua localização numa estrutura arquitectónica balinesa denominada de *bale*³.

Depois de o tecido ser cortado à medida, com as dimensões do quadro a ser pintado, era fervido numa goma feita à base de farinha de arroz e água (*bubuh beras*). A fase seguinte englobava o tensionamento do têxtil já seco e a realização de um acabamento, que era feito com uma concha de um *caurim* (molusco de concha branca e transparente), até a superfície atingir uma textura macia e uma coloração branca brilhante [2,3]. Este acabamento deverá permitir a obtenção de uma camada de preparação.

O desenho era traçado segundo dois esboços. No primeiro, a carvão (*adeng, areng*), eram feitos contornos rudimentares das figuras, onde as posições dos corpos e os gestos eram definidos. Neste momento começavam a estabelecer-se as relações entre as figuras, dando origem ao aparecimento de grupos distintos dentro de uma mesma pintura. Os espaços eram deixados a branco para posteriormente serem preenchidos segundo desenhos que seguiam um padrão recorrente em toda a pintura. O segundo delineamento era realizado sobre o primeiro esquema, com carvão ou lápis, e tornava os contornos mais claros. Só neste momento as linhas eram definitivamente traçadas com uma caneta de bambu com tinta-da-china ou água de fuligem (*mangsi*) [3]. Os desenhos eram coloridos com um pedaço de bambu desfiado numa das pontas e as gradações de cor eram criadas segundo sucessivas aplicações de tinta de uma única cor, em vez da gradual intensificação das aguarelas. Assim, observam-se zonas progressivamente mais escuras com fronteiras bem delimitadas.

Segundo o autor Fisher, os pigmentos tradicionais eram obtidos localmente a partir de várias argilas e por vezes de rochas de diferentes cores [2]. O preto ou *selem* era à base de tinta solidificada proveniente da China ou produzido a partir de fuligem de lamparinas misturada com água ou sumos de vegetais; o amarelo ou *kuning* é incerta a sua origem, mas alguns pintores colocam a hipótese da fonte tintureira ser uma planta local (que caiu no esquecimento) ou o pigmento cádmio, importado da

² Os templos e os altares em Bali, ao contrário dos indianos, estão vazios ao longo do ano, a não ser na altura das festividades ou cerimónias, nas quais a comunidade se reúne para a invocação dos deuses [5]. Como tal, as pinturas depois das cerimónias são dobradas e colocadas num cesto até à próxima utilização [7].

³ *Bale* é edifício formado por uma plataforma rectangular onde se encontram vários postes esculpidos que suportam, geralmente, um telhado de colmo em forma de pirâmide. Este é aberto em três lados com uma parede ao fundo. As oferendas são colocadas no chão do Bale [2].

China; o branco ou *putih* era obtido a partir da calcinação de ossos de crânio de porcos ou de chifres; e o azul ou *nila* era proveniente da planta de índigo. Relativamente ao verde (*gadang*), castanho (*tangi*) e vermelho (*barak*) não há muita informação. Sabe-se apenas que os primeiros eram obtidos a partir de misturas de cores primárias, enquanto o vermelho tinha uma composição desconhecida, ou era normalmente obtido a partir do vermelhão importado da China (denominado de *kentjú* ou *kincu* ou *kéncu*) [2-4]. No entanto, este último pigmento, nas primeiras décadas no século XX, começou a ser substituído por um vermelho escuro obtido através de bagas, por ser mais económico, e mais recentemente por uma tinta acrílica devido à fraca qualidade do *kincu* encontrado actualmente [2]. Segundo os autores Ramseyer e Covarrubias o azul (*pelung*) empregue nas pinturas tradicionais balinesas era usualmente o índigo, um corante orgânico natural produzido a partir das folhas de uma planta da espécie *índigofera* [3,4]

A preparação das tintas era feita através de uma moagem prévia dos pigmentos em água e posteriormente era adicionado o ligante, tradicionalmente cola de peixe⁴ importada da China. A fluidez e a permanência eram determinadas pela adição de uma pequena quantidade de água de cal [3]. No final o trabalho era novamente polido e não era aplicada nenhuma camada de verniz [6].

A pintura balinesa do séc. XX

Em 1908 o declínio da corte balinesa em Klungkung devido à colonização de Bali pelos holandeses foi acompanhado por uma quebra na produção artística. Em 1920, com o rápido crescimento do turismo em Bali, constatou-se o aparecimento de um novo mercado em que os artesãos pintam para vender os seus trabalhos. Os pintores começaram a ter um estatuto reconhecido e passaram a assinar as suas obras. Igualmente, a expansão de vários museus/galerias fomentou a encomenda da pintura balinesa clássica e contemporânea, principalmente sobre tela [2].

Bali tornou-se, entre as décadas de 20 e 30, um local atraente para uma série de artistas ocidentais (alemães, holandeses e belgas), que difundiram pelos artistas balineses noções ocidentais de arte. Assim, foi observada uma rápida capacidade dos balineses em absorver estes diferentes elementos culturais na sua arte, uma arte simultaneamente capaz de satisfazer os gostos dos turistas ocidentais que visitavam a ilha, usando convenções artísticas materiais e técnicas ocidentais, mas com um carácter marcadamente balinês [2].

I.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica que apresenta várias vantagens em comparação com outras técnicas de exame e análise. Acima de tudo, constitui uma técnica abrangente que permite a análise tanto de pigmentos inorgânicos como de pigmentos orgânicos, isto porque possibilita distinguir moléculas com diferenças não só de composição, mas também diferenças na geometria, fase e estrutura cristalina [8]. Uma das primeiras utilizações da espectroscopia Raman no

⁴ A utilização da cola de peixe como ligante vai prevenir que a pintura escorra quando molhada, já que a maioria das pinturas é exposta nos exteriores [7].

campo da arte e arqueologia foi a identificação de pigmentos de origem mineral, nomeadamente em manuscritos [9].

Esta técnica é de natureza vibracional, uma vez que traduz as alterações causadas pelos movimentos vibracionais que podem ocorrer numa molécula quando sujeita a uma fonte de radiação [10]. No entanto, para que uma vibração molecular seja activa no Raman é essencial que ocorra uma alteração na polarizabilidade da molécula. Na interacção Raman quando a radiação incide na matéria uma pequena fracção da radiação incidente é dispersa, sendo a restante reflectida, absorvida ou transmitida pela amostra. A espectroscopia Raman vai estudar a forma como a radiação incidente numa amostra é dispersa, ou seja, analisa as alterações do comprimento de onda da radiação dispersa relativamente à radiação incidente. Assim, num espectro Raman o eixo das abcissas vai corresponder aos desvios do número de onda da radiação de excitação, $\bar{\Delta\nu}$. As fontes de radiação utilizadas podem ser na região do UV próximo, visível ou infravermelho próximo.

A associação de um microscópio ao espectrómetro veio conferir à espectroscopia Raman inúmeras vantagens que fizeram com que esta técnica analítica fosse considerada por muitos investigadores a técnica de eleição no estudo e caracterização do património cultural [8,11,12,13]. A amostra é irradiada por um feixe de laser monocromático que, através de um microscópio, é concentrado num ponto com um diâmetro que pode atingir ca. 1 μm . Os fotões Raman são posteriormente recolhidos pela mesma objectiva do microscópio óptico, seleccionados por uma rede de difracção e detectados por uma câmara de CCD (*charge coupled device*) [10,14].

A microscopia Raman caracteriza-se por ser uma técnica de índole não destrutiva, com grande especificidade molecular, com elevada reprodutibilidade, permitindo a análise *in situ* (no caso de ser necessário a recolha de amostras, normalmente da ordem dos 1-2 μm , a preparação destas para análise é mínima ou inexistente) [15], e é praticamente imune à interferência de ligantes e até de outros pigmentos (não sendo necessário efectuar a separação do ligante dos pigmentos) [8,16,17]. Além disso, apresenta uma elevada resolução espectral ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) e, igualmente, uma grande resolução espacial ($\leq 1 \mu\text{m}$), sendo assim possível, por exemplo, a análise de grãos individuais em pigmentos com dimensões a partir de $\sim 0,7 \mu\text{m}$ [18]. Estas características são extremamente úteis na identificação da composição de uma mistura de pigmentos [17]. Contudo, tal como outras técnicas, a microscopia Raman apresenta também desvantagens: a análise quantitativa não é fácil devido aos efeitos dos diferentes parâmetros instrumentais; quando ocorrem fenómenos de fluorescência, o sinal destes geralmente sobrepõem-se ao sinal de Raman (o efeito de fluorescência apresenta maior relevância na análise de biomateriais); a utilização de lasers mais energéticos pode levar ao aquecimento ou até à destruição das amostras e induzir fenómenos de degradação.

I.3 Pigmentos orgânicos sintéticos

O termo “pigmentos orgânicos sintéticos” refere-se, especificamente, aos pigmentos que não apresentam correspondentes na natureza, mas que são produzidos em laboratório, com o objectivo de obter uma determinada cor ou aplicação específica [19]. Estes pigmentos apresentam na sua estrutura esqueletos com anéis carbocíclicos, em que a maior parte destes anéis são aromáticos. É

este conjunto de ligações duplas conjugadas que origina uma nuvem electrónica móvel, denominada por cromóforo, e que é responsável pelo aparecimento da cor. Os grupos funcionais presentes vão funcionar como auxocromos⁵, ou seja, provocam alterações na cor primária do pigmento [19].

No início do século XX, e principalmente na Alemanha, houve uma enorme expansão no desenvolvimento dos pigmentos orgânicos sintéticos e na sua aplicação em tintas artísticas [20]. Isto porque estes pigmentos apresentam claras vantagens em relação aos pigmentos inorgânicos, nomeadamente vantagens ópticas, físicas e químicas (estabilidade à luz e ao calor, solubilidade em água e em solventes orgânicos) [19].

Existem cerca de 10 000 espécies corantes distintas onde pode encontrar-se toda a gama de cores, do violeta ao azul, verde, amarelo, laranja e vermelho [9]. O ano de 1861 é extremamente importante pois foi o ano da descoberta da maior classe de pigmentos orgânicos sintéticos, os compostos diazóicos [20].

Os pigmentos orgânicos sintéticos podem ser divididos em duas grandes classes, de acordo com a sua composição química: azóicos e não azóicos (ou policíclicos) [21]. Os primeiros possuem uma ou mais ligações azo ($-N=N-$) e constituem a classe de pigmentos orgânicos sintéticos mais antiga e com maior número de pigmentos, abrangendo uma gama de cores que passa pelo amarelo, laranja e vermelho [19]. Os policíclicos caracterizam-se pelo número e o tipo de anéis que constituem a estrutura aromática [21].

Ambas as classes apresentam subclasses, sendo assim, os pigmentos azóicos incluem: monoazóicos (amarelos arilido ou amarelos monoarilido ou amarelos Hansa); diazóicos: diarilido, bisacetoacetarilido, disazóicopirazolona; β -naftol; naftol AS⁶; lacas de pigmentos azóicos: β -naftol, ácido beta-oxinaftóico (BONA⁷), naftol AS, ácido naftalenosulfónico; benzimidazolonas; pigmentos de condensação diazóica; pigmentos de complexos metálicos; isoindolinonas e isoindolina. Nos pigmentos policíclicos existem também uma série de subclasses, como: ftalocianinas; quinacridonas; corantes de tina preparados como pigmentos; perilenos e perinonas; dicetopirrólo-pirroles (DPP); tioindigo; antraquinona: antrapirimidina, indantrona, flavantrona, pirantrona, antantrona, isoviolantrona; dioxazinas; triarilcarbónio; quinoftalona [19,21].

Todos estes pigmentos podem ser distinguidos de acordo com diferentes propriedades, e como tal foi desenvolvido um sistema de nomenclatura em 1971, o *Colour Index* (CI), pela *Society of Dyers and Colourists* [10,19]. Neste sistema a cada pigmento é atribuído um código (ex: Pigment Yellow 1 ou PY1) e um número (ex. C.I. 11680, no caso do PY1) (Anexo I, Tabela 1) [19,20, 21]. Este número fornece informação sobre a composição química do pigmento, uma vez que a determinadas classes de pigmentos estão associadas séries específicas de números [9,19].

⁵ Auxocromos são grupos saturados que, quando ligados a um cromóforo, modificam o comprimento de onda e a intensidade do máximo de absorção.

⁶ Naftol AS é o nome comercial dos pigmentos vendidos por Hoechst AG na Alemanha e que constituem o produto de condensação do ácido β -hidroxinaftóico e anilina. Os pigmentos que são conhecidos como *Naphthol AS* na Alemanha são referidos nos EUA como *Naphthol Reds* [21].

⁷ BONA ou BON são lacas de pigmentos obtidas a partir do ácido 2-hidróxi-3-naftóico (**Ácido Beta-Oxi-Naftóico**) [21].

II. Objectivo do estudo

Este trabalho assenta no estudo de quatro objectos etnográficos, quatro pinturas sobre tela provenientes da Indonésia (Bali), e que fazem parte do espólio de dois museus portugueses: o Museu Nacional de Etnologia e o Museu do Oriente.

Para um melhor estudo e entendimento destes objectos etnográficos é essencial contextualizar culturalmente o objecto, mas também caracterizar a tecnologia de produção. Como tal, este trabalho foi dividido em duas etapas distintas.

Na primeira fase efectuou-se um levantamento da documentação existente sobre a pintura tradicional balinesa com o objectivo de contextualizar histórica e artisticamente os objectos de estudo. A oportunidade de ter contactado directamente com um pintor autóctone, I Gusti Wedagama, potencializou um melhor conhecimento do contexto de produção das pinturas balinesas e dos factores religiosos e práticos subjacentes à sua utilização.

A segunda fase do trabalho foi a mais explorada, e consistiu na caracterização material através de diferentes técnicas de exame e análise, nomeadamente dos materiais que possibilitaram a obtenção das cores observadas nos diferentes quadros. A selecção das pinturas foi feita de forma a permitir a realização de um estudo evolutivo da “paleta” de cores da pintura balinesa moderna ao longo de, aproximadamente, um século.

A pintura mais antiga, com o número de inventário AZ.760, pertence ao Museu Nacional de Etnologia e existe muito pouca informação acerca desta (Anexo II, Figura 23). A autoria é desconhecida (como acontece na maior parte dos objectos etnográficos) e não há certezas da data da sua execução, embora se coloque a possibilidade de pertencer aos inícios do século XX. É importante referir que esta pintura se encontra num deficiente estado de conservação⁸, tendo já sido sujeita uma intervenção de conservação e restauro. As restantes três pinturas pertencem à colecção Kwok On⁹ do Museu do Oriente, com os números de inventário 8.1ID12, 8.1ID4 e 8.1ID23, e encontram-se datadas de, aproximadamente, 1950, 1970 e 2002, respectivamente (Anexo II, Figuras 24 a 26). Estas pinturas apresentam-se em muito bom estado de conservação.

Para além das pinturas foi possível analisar um conjunto de pigmentos gentilmente enviados de Bali pelo pintor I Gusti Wedagama e que, segundo o próprio, constituem os pigmentos comumente usados na pintura balinesa tradicional. Este conjunto era formado por oito pigmentos: um de cor branca (*putih*), dois pretos (*hhtam* e *hitam*), dois acastanhados (*cocklat* e *merah cocklat*), um vermelho (*merah*), um amarelo e um verde.

⁸ A avaliação do estado de conservação foi realizada tendo em conta a seguinte escala: Muito Bom, Bom, Regular, Deficiente; Mau [22].

⁹ A colecção Kwok On resulta de uma doação feita pelo Sr. Kwok On, em 1971, a Jacques Pimpaneau, um coleccionador francês. Após a doação houve desde logo a intenção de criar uma associação/museu fundada em Paris, o Museu Kwok On, mas o conjunto de objectos acabou por ser doado, em 1999, à Fundação Oriente. Neste ano a colecção abrangia mais de 10 000 peças originárias de um espaço geográfico que se estende da Turquia ao Japão [23].

III. Parte experimental

Do conjunto de quatro pinturas balinesas seleccionadas como objectos de estudo foi efectuado um plano de amostragem que visava o cumprimento do principal objectivo deste trabalho de investigação. Tendo em conta a representatividade dos resultados foi recolhido um conjunto de três amostras por cada cor em todas as pinturas, com localizações aleatórias e dispersas, e cujo tamanho médio não excedia 0,4 mm. Do total de 111 amostras recolhidas, 21 foram retiradas da pintura AZ.760, 27 da pintura 8.1ID12, 27 da pintura 8.1ID4 e 36 da pintura 8.1ID23. Procedeu-se igualmente à recolha de fibras têxteis nas margens de todas as pinturas, tendo-se retirado duas amostras por cada pintura (uma da teia e outra da trama). A todos os conjuntos de amostras foi associado uma letra maiúscula aleatória do alfabeto que está associada a uma determinada cor: branco (J), preto (I), cinzento (F), vermelho (G), rosa (S), amarelo (E), laranja (H), castanho (O), azul (R), verde (C), verde-acizentado (T) e fibras (V) (Anexo III, Figuras 27 a 30). A recolha das amostras só foi possível com a ajuda de um bisturi e da lupa binocular, modelo *Leica MZ 16*, acoplada a uma câmara Leica IC D com ampliações de 7,1-115X.

Seguidamente, tanto as amostras como os pigmentos enviados pelo pintor balinês foram submetidos a várias técnicas de exame e análise não destrutivas. Para a identificação dos pigmentos recorreu-se à microscopia de Raman (μR), à Micro-Fluorescência de Raios-X (μ -EDXRF) e, em casos pontuais, à Microscopia de Varrimento Electrónica acoplada à Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energias (SEM-EDS) e em casos pontuais foi também utilizada a Micro-Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (μ -FTIR). As características dos aparelhos utilizados encontram-se em anexo, devendo apenas salientar-se que no caso da μR , utilizaram-se duas linhas de excitação, a 532 nm e a 633 nm (Anexo III, pág. 48)

IV. Resultados e Discussão

A apresentação e discussão dos resultados é, em praticamente todos os subcapítulos, apresentada por ordem cronológica, isto é, da pintura mais antiga (AZ.760) para a mais recente (8.1ID23). Os espectros das diferentes amostras, quando apresentados no mesmo gráfico, são colocados igualmente por ordem cronológica¹⁰, e identificados segundo um sistema alfanumérico estabelecido. Este é constituído por duas partes distintas: uma letra maiúscula que está associada à cor analisada (*vide supra*), e uma segunda parte constituída pela fracção numérica dos números de inventário de cada pintura (760, 4, 12, 23). Por exemplo, o espectro resultante da análise de uma amostra branca pertencente à pintura AZ.760 vai ser identificado pelo código J760.

Os espectros de referência apresentados ao longo dos resultados foram retirados da biblioteca de espectros presentes tanto no LabRam (espectros Raman), como no micro-espectrómetro de Infra-vermelhos (espectros FTIR).

¹⁰ Na legenda de cada gráfico foi colocado em índice, juntamente com o número de inventário, a data aproximada para cada pintura, de modo a que o leitor possa estabelecer ao longo do trabalho uma relação cronológica dos pigmentos identificados.

IV.1 Brancos

A identificação do pigmento branco por μR revelou-se complexa pois nenhum dos espectros obtidos das diferentes amostras brancas coincidiu com os espectros dos principais pigmentos brancos que são normalmente utilizados em pintura [12]. Isto inclui também o branco de osso que, segundo a bibliografia consultada, era o branco usado por excelência pelos pintores balineses [2-4].

Ao comparar os espectros das amostras brancas pertencentes às pinturas 8.1ID12, 8.1ID4 e 8.1ID23 observaram-se semelhanças. Constatou-se que, muito provavelmente, as zonas brancas constituem a própria camada de preparação da tela, ou seja, a farinha de arroz¹¹ [2-4]. Os espectros obtidos permitiram colocar a hipótese da presença do hidrato de carbono amido ($C_6H_{10}O_5$)_n com bandas características a: 440, 477, 616, 1081, 1105, 1126, 1143, 1207, 1258, 1340, 1376, 1459 (entre outras) (Figura 1A, espectro (a) e (b)) [24]. As bandas características deste polissacarídeo situam-se normalmente nas regiões: 1200-1500 cm^{-1} (deformações da ligação CH); 1200-950 cm^{-1} (distensão simétrica do grupo CC e CO); 800-950 cm^{-1} (vibrações da ligação glicosídica, COC); e, por último, a números de onda inferiores a 800 cm^{-1} são detectadas bandas de baixa intensidade (com excepção da banda intensa a 477 cm^{-1}) que dizem respeito às deformações das ligações CC e CO [24].

As restantes bandas que se observam nos espectros das amostras brancas, por exemplo, para a J23 a 330, 857, 996, 1002 e 1094 cm^{-1} podem derivar, provavelmente, da presença de um aglutinante à base de cola animal (Figura 1A, espectro (b) e (c)) [24], possivelmente uma cola de peixe (ou *ancur*) que era normalmente importada da China [2-4,6,7]. A banda com uma intensidade significativa a aproximadamente 1088 cm^{-1} antevê a presença de calcite ($CaCO_3$) existente noutro ligante habitualmente empregue: a água de cal [6].

A análise por μR de uma amostra branca retirada de uma margem da pintura 8.1ID23 (local situado para além dos limites da pintura traçados pelo pintor), veio confirmar a presença de amido na camada de preparação (Figura 1A, espectro (c)).

A ausência de uma banda próxima de 477 cm^{-1} no espectro J4 dificulta a atribuição do mesmo ao amido. No entanto, por um lado pode observar-se uma grande similaridade entre os espectros J4 e J23 (Figura 1A, espectros (b) e (d)), e por outro, numa análise por $\mu FT-IR$ obteve-se um espectro característico do amido com as seguintes bandas a: 3350 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} (distensão e flexão do grupo OH, respectivamente), 2950 cm^{-1} (distensão do grupo CH), 1430 e 1370 (bandas correspondentes à flexão do grupo CH) e, por último, a 1160 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} (bandas com intensidades sucessivamente crescentes relativas à distensão do grupo CO) (Figura 1B) [26].

O amido pode ter sido usado em vez do branco de osso por ser mais económico e de mais fácil obtenção, pois o arroz constitui um cereal central na dieta e cultura dos balineses¹². Os elementos da pintura destinados a serem brancos eram, então, apenas delimitados com um tracejado preto sobre a camada de preparação constituída à base de amido.

¹¹ O arroz contém cerca de 75% de amido na sua constituição [25].

¹² Em Bali uma complexa infra-estrutura, tanto a nível governamental como a nível local, organiza e supervisiona o crescimento e a irrigação do arroz. O cultivo do arroz encontra-se intimamente relacionado com orações, oferendas, festivais e cerimónias religiosas. O arroz e o ritual do arroz ocupam uma porção importante do tempo, energia e dinheiro dos balineses.

Por último, a amostra branca proveniente da pintura J760 não se conseguiu obter nenhum espectro.

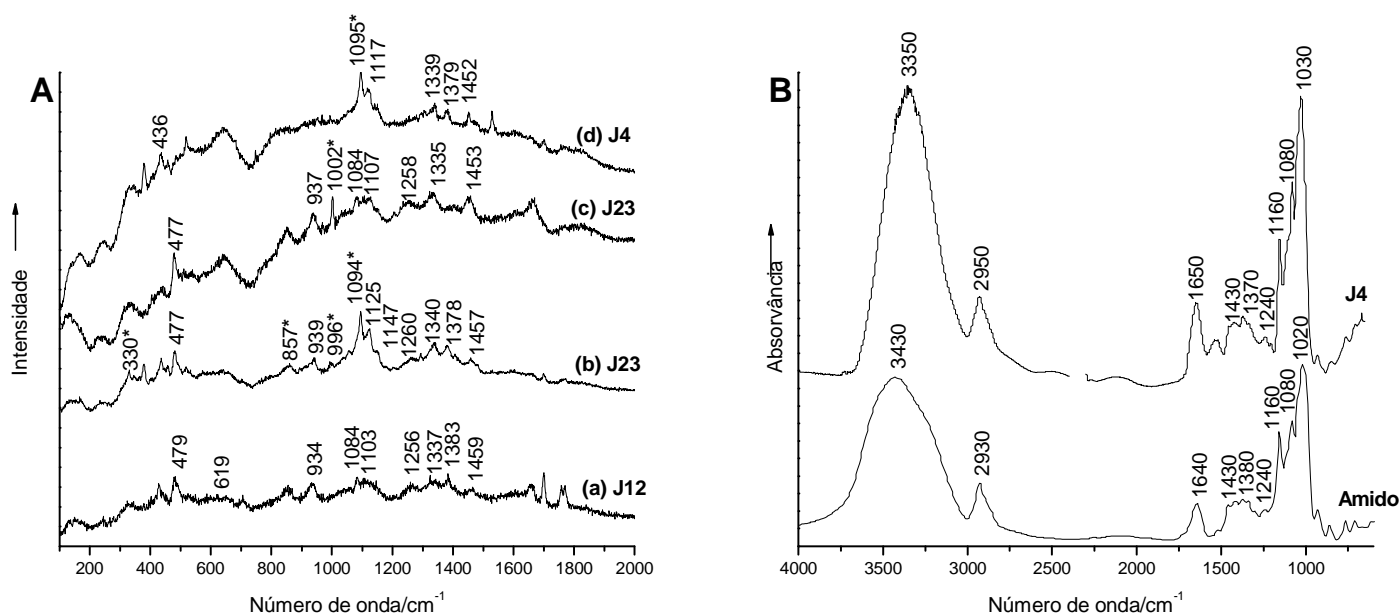


Figura 1. (A) Espectros Raman obtidos da análise das amostras brancas (J) pertencentes às pinturas 8.1ID12₁₉₅₀ (a), 8.1ID23₂₀₀₂ (b e c) e 8.1ID4₁₉₇₀ (d). Podem-se observar as bandas características do amido e de uma cola animal (assinaladas a asterisco). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva de 50X, potência nas amostras de 1 e 2,5 mW. **(B)** Espectro FTIR obtido da análise de amostra branca (J) pertencente à pintura 8.1ID4₁₉₇₀ onde se encontram assinaladas as bandas típicas do amido. O espectro do amido constitui um espectro padrão deste composto.

O pigmento branco, ou *putih*, observado à vista desarmada apresenta um formato semelhante a um “favo” (Figura 2). Na análise por μ R observaram-se as bandas características do branco de osso a ca. 431, 590, 961, 1046 e 1071 cm⁻¹ (Figura 3) [12].

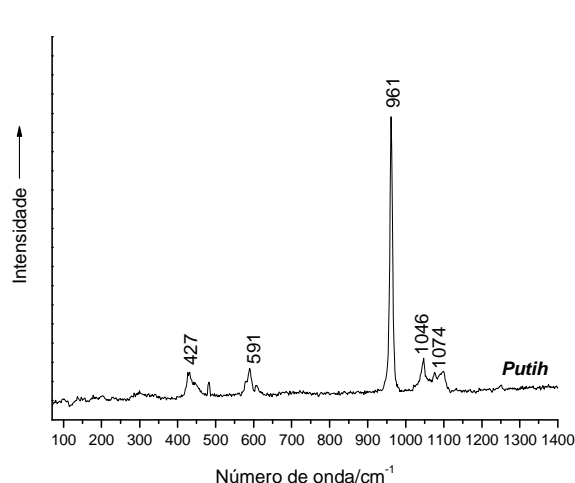


Figura 2. Fotografia à lupa numa ampliação de 7,1X do pigmento branco, *putih*.

Figura 3. Espectro Raman obtido da análise do pigmento branco (*putih*). Podem-se observar as bandas características do branco de osso. Condições experimentais: linha de excitação do laser 532 nm, objectiva 50X, potência na amostra 37,5 mW.

IV.2 Pretos e cinzentos

Do conjunto de amostras de cor preta e cinzenta foi possível por μR detectar em todas elas as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono (Figura 4A e 5A). Estas caracterizam-se por serem largas e ocorrerem a dois valores de número de onda distintos: a ca. 1350 cm^{-1} (*D-Band*) e ca. 1600 cm^{-1} (*G-band*) [27]. Contudo, estas análises não permitiram distinguir a origem do pigmento, ou seja, se este é de origem mineral (grafite), vegetal (negro de fumo ou negro de vinha) ou animal (negro de osso ou de marfim), pois em todos são características as bandas acima referidas. Poder-se-á excluir a presença de grafite, uma vez que o seu elevado grau de organização daria origem a um espectro de Raman com bandas mais estreitas [27]. Em relação aos negros de origem animal, não pode excluir-se a hipótese dos pigmentos pretos analisados serem o negro de osso e/ou marfim. Apesar da análise por μR não ter sido detectado a banda característica do grupo fosfato, a cerca de 961 cm^{-1} , tem sido verificado que a espectroscopia Raman não constitui o método de exame mais apropriado para a identificação do biomineral apatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), presente nos esqueletos e no marfim [14]. A análise por SEM-EDS vem confirmar a afirmação anterior, pois foi detectada a presença de fósforo (com intensidade significativa), enxofre e cálcio (Anexo IV, Tabela 4) elementos constituintes do negro de osso e/ou marfim ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$) [17].

Em algumas amostras foram observadas outras bandas a números de onda superiores, 1700 e 1757 cm^{-1} (Figura 4B, espectro (a)), que podem ser atribuídas às fibras têxteis. Da análise por μR das fibras têxteis retiradas das extremidades das pinturas verificou-se em todas as amostras a presença das seguintes bandas: $429, 702, 1262, 1326, 1385, 1659, 1700, 1760$ e 1770 cm^{-1} (Figura 4B, espectro (b)).

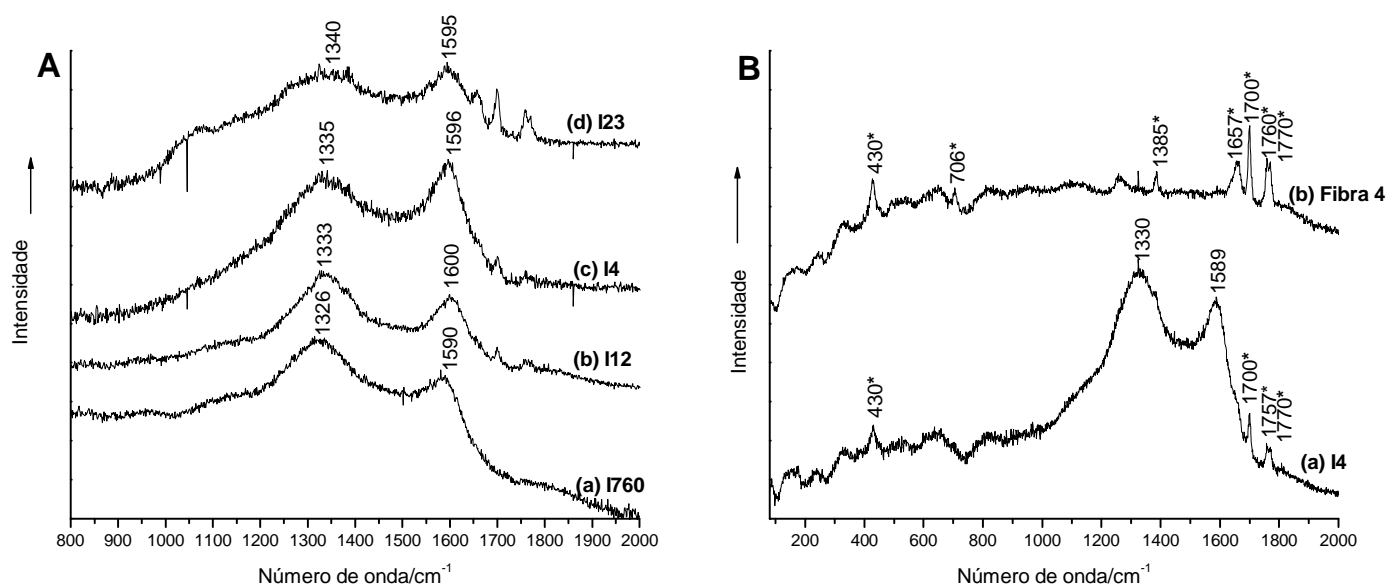


Figura 4. (A) Espectros Raman obtidos da análise das amostras pretas (I) pertencentes às pinturas AZ.760-1900 (a), 8.1ID12₁₉₅₀ (b), 8.1ID4₁₉₇₀ (c), 8.1ID23₂₀₀₂ (d). Podem-se observar as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono. **(B)** Espectros Raman obtidos da análise de uma amostra preta (I) pertencente à pintura 8.1ID4₁₉₇₀ (a) e de uma fibra têxtil retirada da mesma pintura (b). Podem-se observar as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono e das fibras têxteis (assinaladas a asterisco). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectivas de 10X e 50X, potência nas amostras de 0,1 e 1mW.

Em relação aos cinzentos para além de observarem-se nos espectros, como referido *supra*, as bandas características de pigmentos negros à base de carbono (Figura 5A, espectros (a-d)), foram obtidos outros espectros, para a pintura 8.1ID23, com bandas distintas aos seguintes valores de número de onda: 502, 599, 662, 710, 747, 957, 1335, 1540 e 1593 cm^{-1} (Figura 5B, espectros (a)). A banda mais proeminente, a 747 cm^{-1} , permite colocar a hipótese de existir uma ftalocianina com um substituinte de zinco (Zn), em que a banda a este valor de número de onda é originada pela vibração de distensão do anel macrociclo [28]. Na análise de um grão branco de uma amostra F23 foi detectada novamente a presença de amido (Figura 5B, espectro (b)). Pode colocar-se a hipótese da cor cinzenta ter sido obtida através da mistura dum pigmento negro à base carbono com amido.

Os elementos detectados por μ -XRF foram, para todas as amostras cinzentas analisadas, os seguintes: Ca, K e Fe (por ordem decrescente de intensidade) (Anexo IV, Tabela 4). Pode, então, excluir-se a presença da generalidade dos pigmentos brancos normalmente empregues em pintura. A hipótese de existir um branco que contenha cálcio na sua constituição (por exemplo: branco de osso, calcite ou gesso) também não deve ser considerada porque, primeiro, não se observou nenhuma banda nos espectros de Raman característica destes brancos, e segundo, a quantidade de cálcio observada no μ -XRF não é significativa.

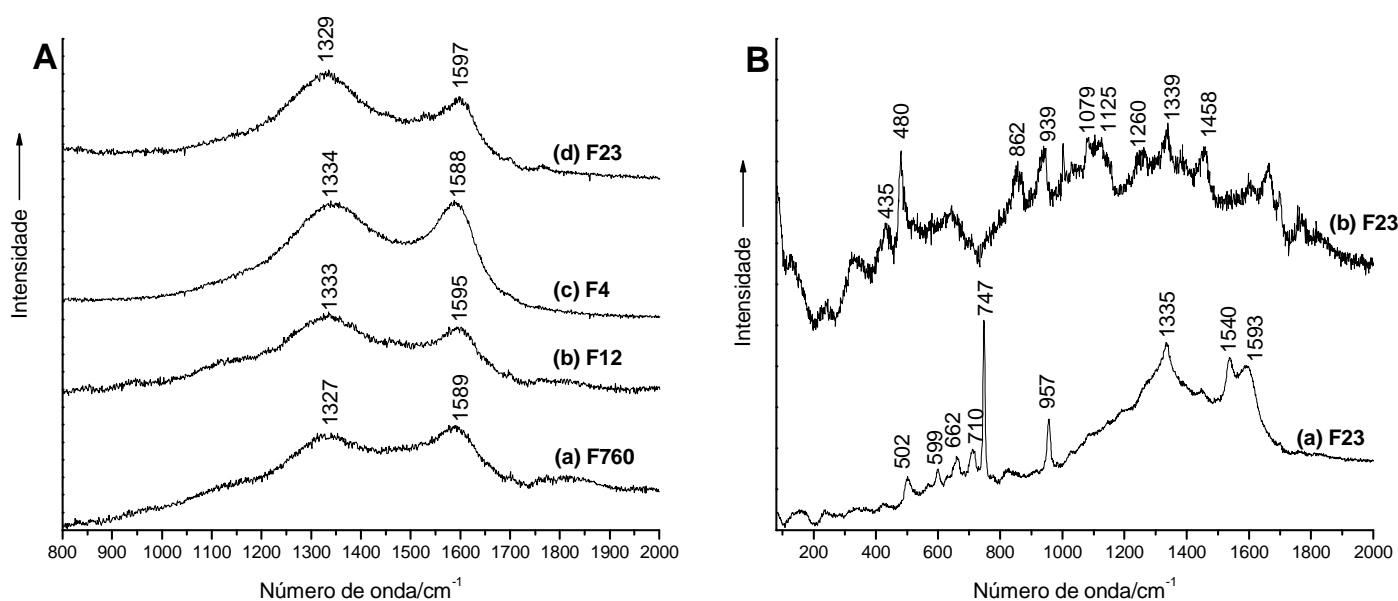


Figura 5. (A) Espectros Raman obtidos da análise das amostras cinzentas (F) pertencentes às pinturas AZ.760-1900 (a), 8.1ID12-1950 (b), 8.1ID4-1970 (c), 8.1ID23-2002 (d). Podem-se observar as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono. **(B)** Espectros Raman obtidos da análise de um grão preto das amostras cinzentas (F) pertencentes às pinturas 8.1ID23-2002 (a) e de um grão branco pertencente às mesmas amostras. Podem-se observar as bandas características de uma ftalocianina de Zn (a) e do amido (b). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectivas 50X e 100X, potência nas amostras de 0,1 e 1mW.

Das amostras de pigmentos enviados pelo pintor balinês estavam incluídos dois pigmentos de cor preta com aparências bastante distintas: o *hitam* e o *hhtam*. No primeiro quando observado à lupa foi possível verificar a presença de grãos de cor vermelha de dimensões reduzidas, no seio de uma matriz preta constituída por partículas com um formato irregular. O segundo, apresenta uma forma

muito semelhante ao pigmento branco *putih*, ou seja, uma forma de “favo”, com uma tonalidade heterogênea (existem zonas pretas e outras brancas-acizentadas) (Figura 6 e 7).

O espectro de μR obtido para o pigmento *hitam* foi, igualmente, um espectro característico dos pigmentos negros à base de carbono (Figura 8A, espectro (a)) [27]. Os grãos vermelhos presentes na amostra também foram analisados por μR , e revelaram a presença do mineral cinábrio (α -HgS) com bandas características a 252, 282 e 343 [12] (Figura 8A, espectro (b)) e da hematite (α -Fe₂O₃) com bandas características a 225, 290, 405, 605 e 1310 [29,30] (Figura 8A, espectro (c)). A hipótese do pigmento preto ser constituído pela forma preta cúbica do mineral sulfureto de mercúrio, metacinábrio (α' -HgS), teve de ser excluída pois, os grãos pretos analisados não apresentaram o espectro Raman característico deste mineral [31,32]. Em resumo, pode-se concluir que este pigmento é essencialmente constituído por negro de carbono, sendo os grãos vermelhos contaminações.

Por último, o pigmento *hhtam* foi identificado como sendo negro de osso porque, para além das bandas características de negros à base de carbono, observa-se uma banda a ca. 960 cm⁻¹ característica do grupo fosfato (Figura 8B, espectros (a) e (b)). Nas zonas brancas obteve-se um espectro típico do branco de osso (Figura 8B, espectros (b)) [12]. A banda observada a ca. 1088 cm⁻¹ dever-se-á, provavelmente, à calcite pois, estudos recentes provaram que uma quantidade significativa de carbonato se encontra presente na porção inorgânica dos ossos, designada como hidroxiapatite ou dahllite (Ca₅(PO₄)_{3-x}(CO₃)_xOH_{x+1}) [33].



Figura 6. Fotografia à lupa numa ampliação de 12,5X do pigmento preto, *hitam*.



Figura 7. Fotografia à lupa numa ampliação de 7,1X do pigmento preto, *hhtam*.

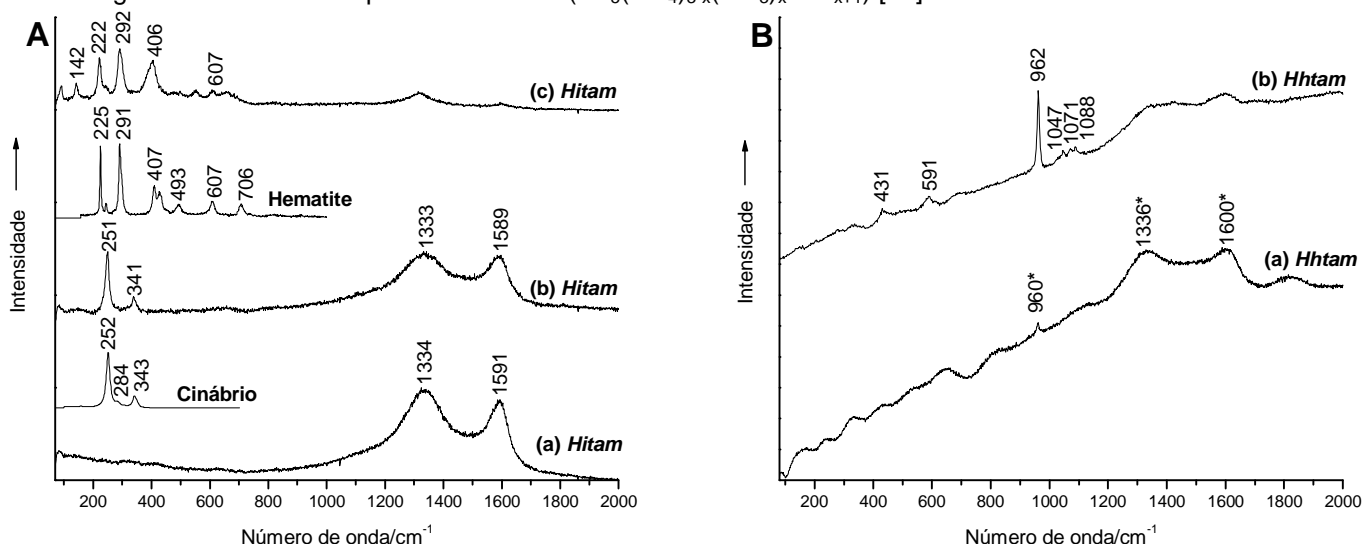


Figura 8. (A) Espectros Raman obtidos da análise: de um grão preto do pigmento preto (*hitam*) (a) e de dois grãos vermelhos presentes no mesmo pigmento (b e c). Podem-se observar as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono (a), do vermelhão (b) e da hematite (c). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 50X e potência nas amostras 0,1 mW. Os espectros do cinábrio e da hematite constituem espectros padrão destes pigmentos. **(B)** Espectros Raman obtidos da análise de um grão preto do pigmento preto (*hhtam*) (a) e de um grão branco do mesmo pigmento (b). Podem-se observar as bandas características de um negro de osso (a) e de um branco de osso (b). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm para o espectro (a) e 532 nm para o espectro (b), objectiva de 50X e potência nas amostras de 1 e 2,5 mW.

IV.3 Vermelhos e rosas

A análise por μR de cinco vermelhos distintos permitiu a caracterização deste pigmento frequentemente empregue na pintura balinesa [2-4]. Das amostras analisadas detectou-se que os pigmentos de cor vermelha empregues nas pinturas AZ.760 e 8.1D12 (mais antigas) eram constituídos, no primeiro caso, por dois pigmentos inorgânicos – hematite e vermelhão ou cinábrio –, e no segundo caso, apenas por hematite [12]. Os resultados obtidos corroboram a literatura referente à pintura tradicional balinesa, em que o vermelho era normalmente obtido a partir do vermelhão [2,3]. Na Figura 9 encontram-se assinaladas as bandas características destes dois compostos (já identificadas no subcapítulo anterior). As análises das mesmas amostras por SEM-EDS e $\mu\text{-XRF}$ vieram confirmar a presença dos metais Fe e Hg (Anexo IV, Tabela 4).

A hematite constitui a fonte mais comum do minério ferro. Encontra-se na natureza com uma granulometria muito fina em rochas deterioradas e é dotada de uma forte coloração vermelha mate. Constitui a forma mais estável dos óxidos de ferro existentes e a sua utilização em obras de arte foi contínua ao longo da história e a nível global [34]. No entanto, na maioria dos casos a hematite é identificada como um componente de um ocre¹³, umbria ou terra-de-siena [25,33]. Relativamente ao mineral cinábrio, este pigmento já era conhecido e muito apreciado na China desde os tempos pré-históricos [25]. Encontra-se na natureza sob a forma de veios e pequenas impregnações em regiões com actividade vulcânica e é obtido, comumente, associado a impurezas, como betume e minerais argilosos [33]. Contrariamente ao cinábrio, o vermelhão, por constituir a versão sintética, é um pigmento que se caracteriza pela sua elevada pureza.

Uma vez que os óxidos e hidróxidos de ferro apresentam uma grande relação estrutural e se encontram frequentemente misturados [30], a banda a 660 cm^{-1} , que se observa também neste espectro (Figura 9), pode ser atribuída a outro óxido de ferro que normalmente se encontra misturado com a hematite, a magnetite (Fe_3O_4) [14]. Segundo determinados autores pode também dever-se, à parcial transformação da hematite em magnetite durante a irradiação do feixe laser na análise por Raman [34]. Outros autores defendem que esta banda resulta de fenómenos de desordem [35-37]. Estes podem traduzir-se numa incompleta fase de transformação da hematite, em condições exógenas, dando origem a espaços livres nas posições destinadas ao Fe [35-37].

Por último, o desvio também observado para a banda ca. 1310 cm^{-1} pode ser atribuído ao que alguns autores denominam de efeito de dispersão “two-magnon”, podendo a banda situar-se no intervalo entre 1310-1330 [29,34].

¹³ Os ocreos são rochas ou terras naturais coloridas constituídas por sílica e argila, onde a cor é originada pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro [25].

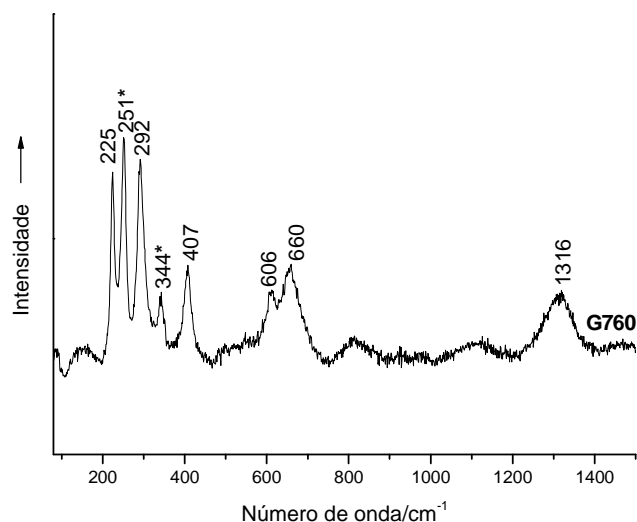


Figura 9. Espectros Raman obtidos da análise das amostras vermelhas (G) pertencentes à pintura AZ.760-1900. Podem-se observar as bandas características da hematite e do cinábrio (assinaladas a asterisco). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva de 100X, potência nas amostras 1 mW.

Não foram obtidos os mesmos resultados no estudo das amostras vermelhas referentes às pinturas 8.1ID4 e 8.1ID23. Em ambas, os espectros adquiridos por μ R revelaram a presença de pigmentos orgânicos sintéticos pertencentes à classe dos pigmentos azóicos. As bandas que permitiram esta atribuição situam-se a valores de número a ca. 1150, 1175, 1400 e 1500 cm^{-1} , bandas respeitantes às vibrações de distensão simétrica da ligação C-N, flexão simétrica da mesma ligação, distensão da ligação dupla N=N e vibrações do grupo azo-benzeno, respectivamente [13]

Na primeira pintura observou-se a existência de um pigmento da subclasse dos pigmentos naftol AS, pois foram observadas outras bandas a ca. 1250 cm^{-1} , referentes à região da amida III (flexão da ligação N-H e distensão da ligação C-N), 1650 cm^{-1} , referentes à região da amida I (distensão do carbonilo C=O), e a ca. 720, 1575 cm^{-1} (vibrações do grupo naftaleno) e 950 cm^{-1} (vibrações do grupo benzilamida e do grupo naftaleno) [13]. A banda intensa a 1600 cm^{-1} está relacionada com a distensão do grupo benzeno [13] (Figura 10, espectro (a)). A banda a 1575 cm^{-1} não foi observada, sendo que normalmente se caracteriza por apresentar intensidades muito variáveis (Anexo I, Figura 20).

A identificação do pigmento vermelho presente na segunda pintura, 8.1ID23, suscitou mais dúvidas que na pintura anterior. Apesar de existir uma banda a ca. 1290 cm^{-1} , característica da subclasse dos pigmentos diarilido, as restantes bandas observadas são muito coincidentes com as bandas presentes no espectro referente à análise das amostras vermelhas da pintura 8.1ID4. Como tal, e uma vez que não existem diarilidos com a cor vermelha [21], podemos afirmar que esta cor, presente na pintura 8.1ID23, foi obtida, igualmente, através da utilização de um pigmento orgânico sintético pertencente à subclasse naftol AS (Figura 10, espectro (b)).

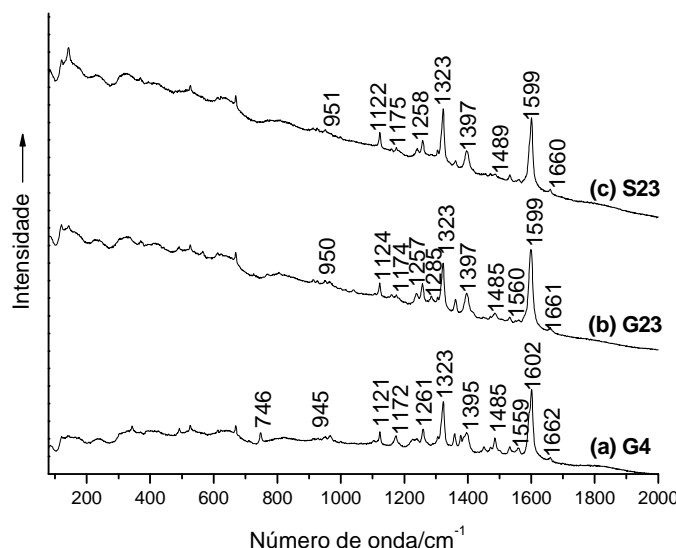


Figura 10. Espectros Raman obtidos da análise: das amostras vermelhas (G) pertencentes às pinturas 8.1ID4₁₉₇₀ (a) e 8.1ID23₂₀₀₂ (b) e das amostras rosas (S) pertencentes à pintura 8.1ID23₂₀₀₂ (c). Podem-se observar as bandas características dos naftol AS. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva de 50X e potência nas amostras 1 mW.

Os tons de rosa empregues nas carnações de algumas personagens (8.1ID12) e de determinados animais (8.1ID23) revelaram-se de naturezas distintas nas pinturas que apresentavam esta cor. Nas amostras S12 (pintura 8.1ID12) foram detectadas as bandas características da hematite, tal como se verificou para a cor vermelha presente nesta pintura (Anexo IV, Figura 31A). Os grãos brancos presentes nesta amostra quando analisados por μ R revelaram a presença das bandas características do amido e de uma cola animal, como já verificado anteriormente (Anexo IV, Figura 31A). Na pintura 8.1ID23 a cor rosa foi obtida através de um pigmento orgânico sintético. O espectro obtido assemelha-se ao espectro das amostras vermelhas G23, ou seja, pode afirmar-se que o pigmento que confere a cor rosa pertence também à subclasse dos naftol AS [13] (Figura 10, espectro (c)). Na subclasse naftol AS existe uma grande gama de tonalidades para os pigmentos, entre as quais incluem-se o vermelho, o carmim e o rosa [21]. Sendo assim, a cor rosa pode ter sido obtida através de um pigmento naftol AS puro ou através de uma mistura de um pigmento vermelho pertencente a esta subclasse com a pasta de amido¹⁴ (Anexo IV, Figura 31B).

Os resultados obtidos da análise do pigmento vermelho, *merah*, corroboram com os resultados das pinturas AZ.760 e 8.1ID12, uma vez que se observam no espectro Raman as bandas características do cinábrio a 252, 283 e 341 cm^{-1} (Anexo IV, Figura 32). A detecção de elementos no μ -XRF como: Ca, K, Fe, Zn, Sr, At e Ti deve estar relacionada com existência de outros minerais que, normalmente, estão associadas ao pigmento natural, cinábrio (Anexo IV, Tabela 5) [33].

¹⁴ A imagem ao microscópio Raman não permite distinguir se os grãos brancos observados encontram-se na mesma camada juntamente com o pigmento rosa, ou se pelo contrário, situam-se numa camada inferior (talvez a camada de preparação).

IV.4 Amarelos, laranjas e castanhos

Optou-se pelo agrupamento das cores amarela, laranja e castanha pois constatou-se, após as análises por μR e μXRF das amostras em estudo, que estas tonalidades foram obtidas através de materiais pictóricos semelhantes.

Os tons de amarelo nas pinturas mais antigas, AZ.760 e 8.1ID12 foram conferidos por um óxido de ferro, provavelmente oriundo de um tipo de argila amarela empregue na pintura tradicional balinesa denominada *atal* [3,4]. As bandas observadas localizam-se a valores de número de onda das bandas características do mineral goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$): 245, 300, 390, 415, 480, 550 cm^{-1} (Figura 11, espectros (a) e (b)) [29,30]. A banda a 390 cm^{-1} observada em ambos os espectros das amostras amarelas E760 e E12 encontra-se ligeiramente desviada pois, apesar da goetite ser um oxihidróxido de ferro muito estável, podem ocorrer variações na estrutura cristalina dos produtos de alteração deste mineral que dão origem a oscilações nos valores de número de onda das bandas [34]. É também importante referir que a goetite pode sofrer substituições dos iões Fe^{3+} por, habitualmente, Al^{3+} que pode chegar até cerca de 33% dos átomos substituídos. Este fenómeno vai igualmente contribuir para as variações observadas nos espectros Raman da goetite [34].

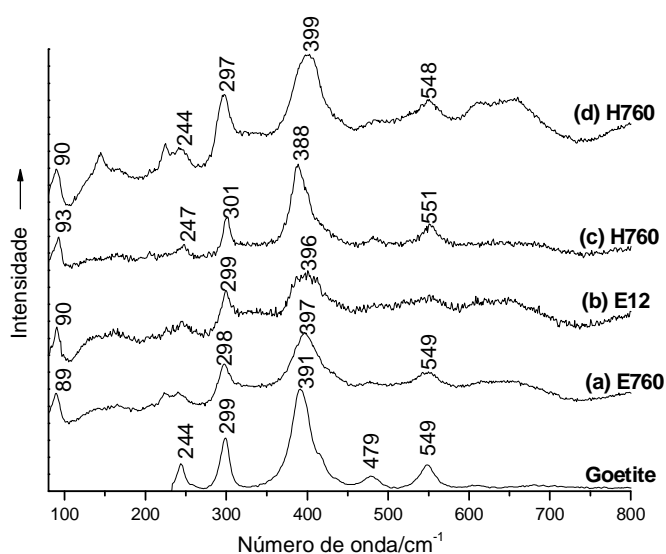


Figura 11. Espectros Raman obtidos da análise: das amostras amarelas (E) pertencentes às pinturas AZ.760–1900 (a) e 8.1ID12₁₉₅₀ (b); e das amostras laranjas (H) pertencentes às pinturas AZ.760–1900 (c) e (d). Podem-se observar as bandas características da goetite em todos os espectros. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectivas 50X e 100X, potência nas amostras 1 mW. O espectro da goetite constitui um espectro padrão deste pigmento.

As pinturas mais recentes, 8.1ID4 e 8.1ID23, apresentam espectros de Raman distintos relativamente à cor amarela. Na pintura 8.1ID4 os espectros resultantes indicavam a presença de goetite. A detecção por $\mu\text{-XRF}$ de Fe com uma intensidade significativa veio corroborar a hipótese da presença de um óxido de ferro (Anexo IV, Tabela 4). É importante referir que as bandas que se observam na região entre 1000-1700 cm^{-1} dizem respeito às fibras têxteis.

Por último, na pintura mais recente, 8.1ID23, foi possível observar a presença de bandas que permitem atribuir este pigmento amarelo à classe dos pigmentos azóicos (para a atribuição das bandas *vide* subcapítulo IV.3). No entanto, foi a presença de uma banda a ca. 1290 cm^{-1} (referente à vibração da ligação C-C entre os dois anéis benzénicos) e de outra proeminente a ca. 1600 cm^{-1} (referente à vibrações do anel aromático) que permitiu esta atribuição deste pigmento à subclasse dos diarilido (Figura 12) [13]. As restantes bandas a ca. 1300 cm^{-1} devem-se às distensões CC e flexões CH, a 950 cm^{-1} ao grupo benzilamida e as bandas a valores de número de onda inferiores estão associadas a vibrações estruturais e vibrações dos anéis (Anexo I, Figura 20) [13].

Dos pigmentos amarelos sintéticos estudados pelos autores Vandenabeele *et al.* e Schulte *et al.* o pigmento PY 83 é o pigmento cujo espectro se aproxima mais ao espectro do pigmento amarelo obtido (Anexo I, Figura 22) [13,38]. No entanto, segundo os autores Herbst *et al.* este pigmento apresenta uma cor amarelo-avermelhada (não muito coincidente com a observada no quadro) [21]. Foram igualmente analisados os grãos brancos que se observaram nas amostras amarelas pertencentes a esta pintura. Os espectros obtidos demonstraram que as principais bandas coincidem, novamente, com as bandas típicas do polissacarídeo amido (para atribuição das bandas *vide* subcapítulo IV.1) e de uma cola animal (Anexo IV, Figura 33) [24].

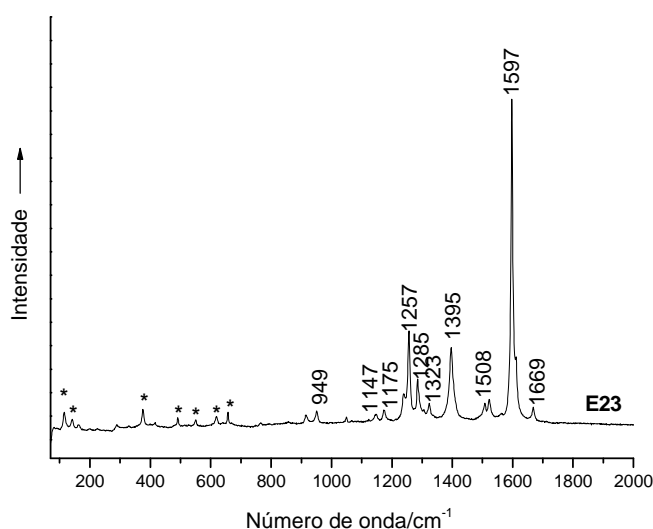


Figura 12. Espectros Raman obtidos da análise das amostras amarelas (E) pertencente à pintura 8.1ID23₂₀₀₂. Podem-se observar as bandas características dos diarilido (a asterisco encontram-se assinaladas as bandas resultantes das vibrações estruturais e das vibrações dos anéis características destes pigmentos). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 100X, potência na amostra 1 mW.

As tonalidades laranja foram apenas observadas na pintura mais antiga, AZ.760, e na pintura datada de 1970, 8.1ID4. Na primeira, foi detectado, tal como nos pigmentos amarelos empregues nesta pintura, o mineral goetite como responsável pela cor laranja (Figura 11, espectro (c)). Sendo a goetite um produto natural pode apresentar diferentes tonalidades que oscilam entre o amarelo pálido ao castanho avermelhado [25]. A cor alaranjada observada pode também resultar de um ligeiro aquecimento deste mineral a temperaturas inferiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura a partir da qual se

começa a observar alterações na posição das bandas Raman da goetite [39], pois quando a goetite é aquecida (200-1000 °C) há uma variação da cor segundo a seguinte ordem: laranja, vermelho e vermelho escuro [39]. É também de referir que num dos espectros obtidos da amostra H760, para além de observar-se uma banda a 225 cm^{-1} , verificou-se que as principais bandas eram mais largas e ligeiramente desviadas para valores de número de onda superiores (Figura 11, espectro (d)), o que pode indicar a presença de uma protohematite [40].

Relativamente às amostras laranjas retiradas da pintura 8.1D4 pôde observar-se, nos espectros obtidos por μR , a presença de bandas na região dos compostos orgânicos ($1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) [13], o que permite concluir que estaremos muito provavelmente na presença de um corante sintético, já que o espectro obtido não apresenta as características dos corantes naturais amarelos empregues em obras de arte vulgarmente estudados por Raman [41]. Por comparação do espectro H4 com o espectro da amostra vermelha da mesma pintura (G4) foi possível observar que estes são muito semelhantes (Anexo IV, Figura 34A). Como tal, pode ser levantada a possibilidade da cor laranja ter sido obtida com um pigmento pertencente à mesma subclasse do pigmento vermelho, ou seja, à subclasse dos naftol AS (para atribuição das bandas *vide* subcapítulo IV.3) [13].

Da lista de pigmentos pertencentes à subclasse dos naftol AS que podem ter sido usados para obter a tonalidade laranja nesta pintura destacam-se os PR 148, PO 22, PO 24 e PO 38, pois segundo os autores Herbst *et al.*, são os pigmentos sintéticos pertencentes a esta subclasse que apresentam esta tonalidade [21]. Não é possível confirmar esta hipótese pois não existem espectros de referência dos pigmentos mencionados e, consequentemente, não é possível a comparação.

Contrariamente ao que se encontra mencionado na literatura referente à pintura tradicional balinesa, em que a cor castanha era normalmente obtida através da mistura de um pigmento preto com um vermelho [3,4], verifica-se no caso das pinturas 8.1D4 e 8.1D23 a utilização, novamente, de pigmentos orgânicos sintéticos.

Ao comparar-se o espectro referente à amostra castanha O4 com o espectro da amostra laranja H4 verifica-se uma perfeita coincidência entre os espectros (Anexo IV, Figura 34A). Conclui-se, então, que ambos pertencem à mesma subclasse de pigmentos sintéticos, à subclasse dos naftol AS (para atribuição das bandas *vide* subcapítulo IV.3). Consultando a tabela desenvolvida pelo autor Herbst *et al.*, onde as tonalidades apresentadas por todos os pigmentos Naftol AS se encontram discriminadas, pode observar-se que os únicos pigmentos sintéticos pertencentes a esta subclasse com uma tonalidade próxima do castanho são os pigmentos PR 15, PR 18 e PBr 1 [21]. Mais uma vez devido à escassez de espectros de referência destes pigmentos não foi possível a sua identificação particular.

Na pintura 8.1D23 observou-se que o espectro referente à amostra castanha O23 não era muito distinto do espectro da amostra O4, contudo, a presença de uma banda a 1283 cm^{-1} , com uma intensidade significativa, conduz a atribuição do pigmento presente à subclasse dos diarilido (Anexo, Figura 34B) (para atribuição das bandas *vide* subcapítulo IV.4). Dentro da lista de pigmentos sintéticos analisados por Raman existente na literatura [13,16,38], o espectro do pigmento PY 83 [38] é aquele que mais se assemelha ao espectro obtido para amostra castanha O23 (Anexo I, Figura 22). No entanto, apesar desta semelhança espectral, o pigmento PY83 apresenta uma cor amarelo-

avermelhada, e não castanha [21]. Os únicos pigmentos pertencentes a esta subclasse que apresentam uma tonalidade mais semelhante à observada na pintura são os PO 15, PO 16, PY 170, todos com uma tonalidade laranja-amarelada [21].

Dos pigmentos enviados pelo pintor balinês estavam incluídos dois de tonalidade castanha, o *cocklat* e o *merah cocklat*, e um de cor amarela. Os primeiros apresentam uma tonalidade muito semelhante, mas o *cocklat* exibe uma textura macia e é pouco duro (Figura 13), enquanto o *merah cocklat*, pelo contrário, caracteriza-se por uma grande dureza. O pigmento amarelo apresenta uma cor muito viva e encontra-se finamente moído.

O pigmento *cocklat* quando observado à lupa apresenta vários grãos de tonalidades distintas: amarelos, vermelhos e brancos. A análise destes grãos por μR , permitiu concluir que o cromóforo responsável pela cor amarela era a goetite (Figura 14, espectro (a)) [30,34,42], enquanto os grãos vermelhos estão associados à hematite (para atribuição das bandas *vide* subcapítulo IV.2) (Figura 14, espectro (b)). Nos grãos brancos a identificação foi, por sua vez, mais complexa, pois para além das bandas características da calcite a 152, 279, 711, 1084 cm^{-1} , e da anatase (dióxido de titânio (II), TiO_2) a 143, 202 e 512 cm^{-1} [39], observam-se outras bandas que correspondem à região dos compostos orgânicos (entre 1000-1700 cm^{-1} [13]), e que apresentam intensidades significativas (Figura 14, espectro (c)). A hipótese de um corante estar misturado com os minerais atrás mencionados não deixa de ser curioso, pois denota preocupação por parte do pintor em obter tonalidades diferentes daquelas que se obtém com os primeiros. É importante referir que do conjunto de análises efectuadas ao pigmento *cocklat*, apenas um espectro apresentou estas características, no entanto, este não deve ser descartado devido à definição e intensidade das bandas.

O espectro de Raman na região dos 1200-1600 cm^{-1} não é similar aos espectros referentes aos corantes naturais estudados através de Raman por diferentes autores [10,11,12,41]. Como tal, foi colocada novamente a hipótese de um corante sintético estar presente. As bandas, novamente, a ca. 1150, 1175, 1250, 1290, 1400, 1500 e 1650 cm^{-1} permitiram enquadrar este pigmento dentro da classe dos pigmentos azóicos, mais especificamente na subclasse dos diarilido. Uma vez que não existem pigmentos brancos sintéticos pertencentes a esta classe [21], estas bandas poderão resultar da presença de um pigmento sintético amarelo ou laranja, PY e PO, respectivamente [21]. O espectro obtido referente a este grão branco é muito semelhante ao espectro da amostra castanha O23, o que permite colocar a hipótese de na pintura 8.1D23 ter sido usado um pigmento da mesma natureza do *cocklat* para a obtenção da cor castanha (Anexo IV, Figura 34B).

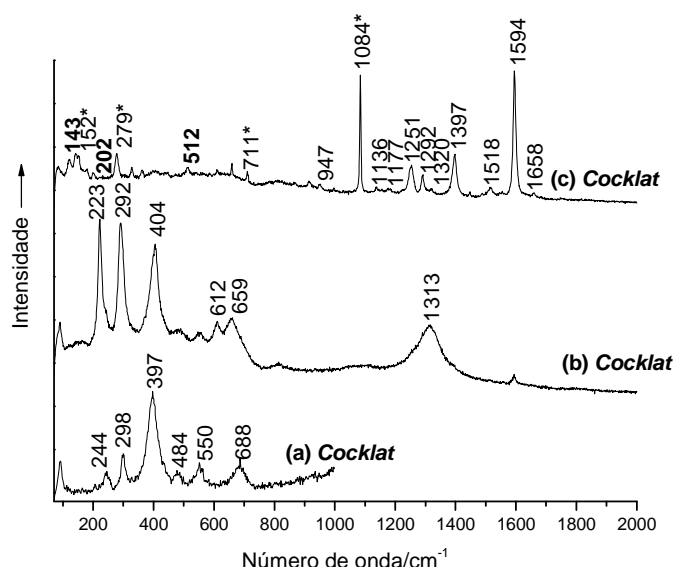


Figura 13. Fotografia à lupa numa ampliação de 7,1X do pigmento castanho, *cocklat*.

Figura 14. Espectros Raman obtidos da análise de um grão amarelo (a), vermelho (b) e branco (c) presentes no pigmento castanho (*Cocklat*). Podem-se observar as bandas características da goetite (a), da hematite (b), dos diáridos, da calcite (assinaladas a asterisco) e da anatase (assinaladas a negrito) (c). Condições experimentais: linha de excitação do laser 532 nm para o espectro (a) e 633 para os espectros (b) e (c), objectiva 50X, potência nas amostras 0,1 e 1 mW.

Relativamente ao pigmento *merah cocklat* (Figura 15), foi possível identificar a hematite como cromóforo [30] (Anexo IV, Figura 35).

O pigmento amarelo doado pelo pintor balinês não foi possível de ser identificado inequivocamente. A presença de bandas a ca. 1150, 1175, 1400 e 1500 cm^{-1} permite enquadrar este pigmento dentro da classe dos pigmentos azóicos, mais especificamente dentro da subclasse das lacas β -naftol (Figura 16 e 17). Estes pigmentos caracterizam-se pela ausência de bandas a, aproximadamente, 350, 1250 e 1650 cm^{-1} , e por apresentarem uma banda a cerca de 1160 cm^{-1} (distensão simétrica do grupo SO_2)¹⁵. As restantes bandas que observam-se a ca. 600 e 1600 cm^{-1} dizem respeito às deformações do anel aromático e a distensão do grupo benzeno, respectivamente; e a ca. 720, 950 e 1550 cm^{-1} indicam presença do grupo naftaleno na molécula [13]. No entanto, esta identificação deve ser observada com muitas reservas pois, por um lado, não foram atribuídas determinadas bandas com intensidades altas (a 774 e 1536 cm^{-1}) e, por outro, constatou-se que dos pigmentos amarelos sintéticos, PY, nenhum pertence à subclasse das lacas β -naftol (Anexo I, Figura 21). Dos pigmentos pertencentes a esta subclasse o único que apresenta uma tonalidade mais amarelada é o PO 5 quando finamente moído [21].



Figura 15. Fotografia à lupa numa ampliação de 7,1X do pigmento castanho, *merah cocklat*.

¹⁵ Todas as lacas de pigmentos azóicos contêm os aniões SO_3^- que dão origem a uma banda de baixa intensidade por volta de 1160 cm^{-1} [13].

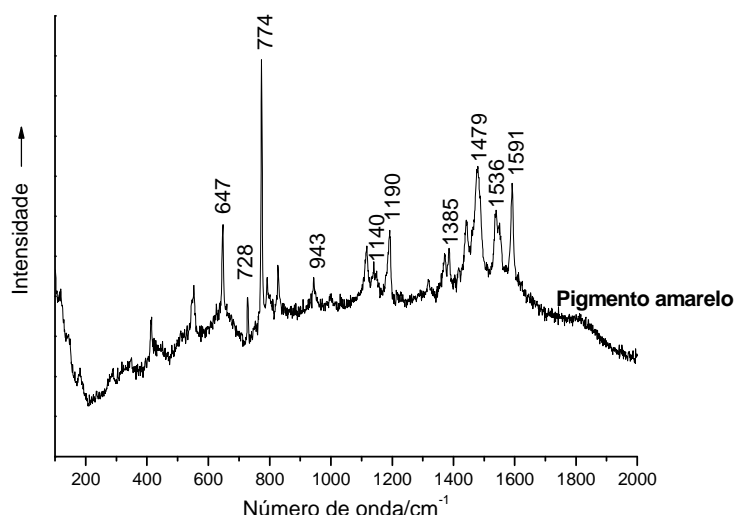


Figura 16. Fotografia à lupa numa ampliação de 7,1X do pigmento amarelo.

Figura 17. Espectro Raman obtido da análise do pigmento amarelo. Podem-se observar algumas das bandas características das lacas β -naftol. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 100X e potência na amostra de 1 mW.

IV.5 Azuis e Verdes

Da análise por μ R das três pinturas que contêm azul (8.1ID12, 8.1ID4, 8.1ID23), não se observou a existência do corante índigo, normalmente empregue nas pinturas tradicionais balinesas [3,4], mas sim uma mistura de pigmentos. Os espectros de Raman obtidos permitiram concluir que os pigmentos empregues nas pinturas 8.1ID4 e 8.1ID23 eram sintéticos. Verificou-se que o tom de azul foi obtido através de uma de mistura de uma ftalocianina azul ($\text{CuC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$), com as bandas características a 592, 681, 747, 841, 952, 1037, 1339, 1454, 1527 cm^{-1} [11], e do azul ultramarino ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Sn}$)¹⁶, com bandas características a 258, 548 e 1096 cm^{-1} (Figura 18A, espectros (a) e (b)) [12]. Por último, foram também observadas bandas a ca. 144, 396, 517 e 639 cm^{-1} referentes à anatase [42], que vai conferir uma tonalidade mais clara (Figura 18A, espectros (c)) [25]. Ao comparar os espectros obtidos com a biblioteca de espectros do espectrómetro verificou-se que o pigmento orgânico sintético com o nome comercial *azul Irgazin* apresentava um espectro muito semelhante às amostras azuis R4 (Figura 18A). O *azul Irgazin* pertence à subclasse das ftalocianinas azuis que contêm o metal cobre (Cu) [44] (Anexo I, Figura 21). Do grupo das ftalocianinas de cobre pode-se constatar que o pigmento PB 15:3 (com a cor azul-esverdeado [21]) apresenta um espectro muito semelhante aos espectros obtidos referentes às amostras azuis da pintura 8.1ID4 (Anexo I, Figura 22) [38].

A ftalocianina azul é um pigmento orgânico, sintetizado pela primeira vez em 1939, e aparece em substituição dos pigmentos azuis e verdes de origem mineral por ser mais resistente e exibir uma

¹⁶ Apesar dos espectros Raman do mineral lápis lázuli e do azul ultramarino serem idênticos coloca-se a possibilidade de se estar perante a versão sintética, pois desconhecem-se fontes naturais de lápis lázuli na Indonésia, sendo que o país mais próximo que contém este mineral é a Birmânia [43].

cor mais intensa [25]. A mistura deste pigmento com o azul ultramarino demonstra a necessidade de obter diferentes tonalidades para a mesma cor.

A mesma mistura de pigmentos foi utilizada na pintura 8.1D23, tanto nos locais de tonalidade azul escura (Figura 18B, espectros (a)) como nos de azul claro. Para obtenção desta última tonalidade ter-se-á, possivelmente, usado maior quantidade de anatase (Figura 18B, espectros (b)). Da análise de um grão branco por μ R nas amostras azuis desta pintura foram observadas bandas cuja identificação foi impossível.

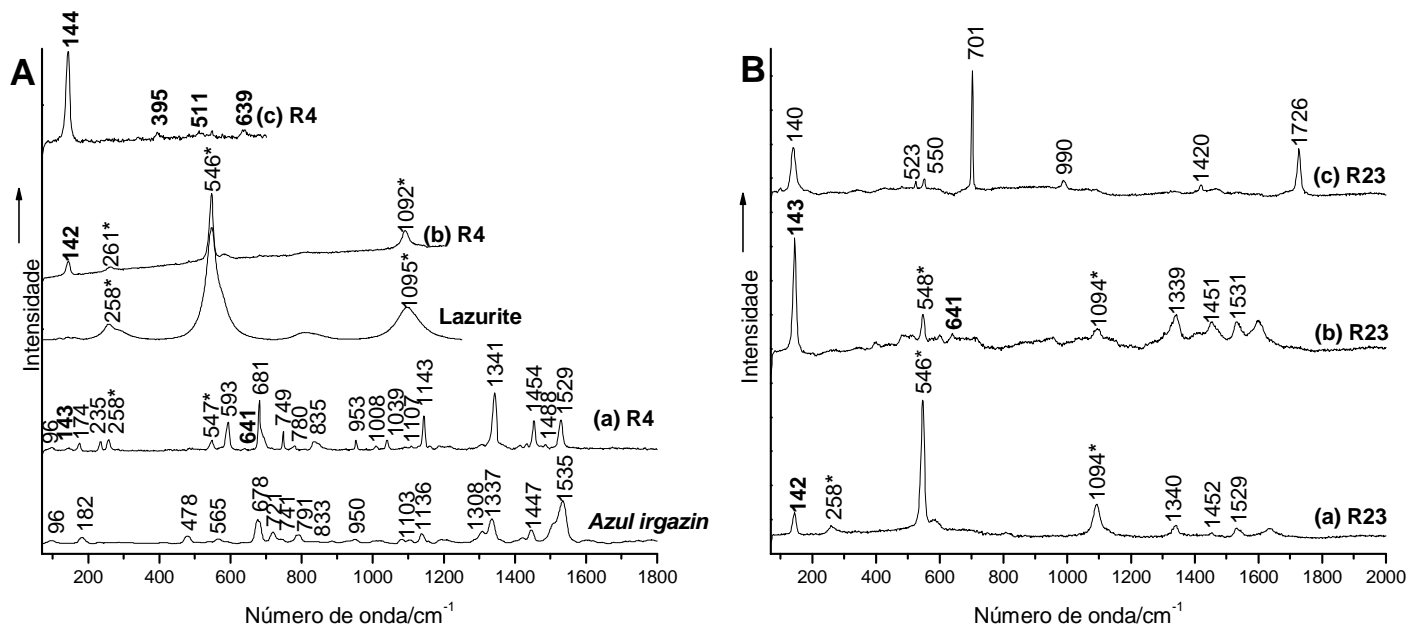


Figura 18. (A) Espectros Raman obtidos da análise de dois grãos azuis (a e b) e de um grão branco (C) presentes nas amostras azuis (R) pertencentes à pintura 8.1D4₁₉₇₀. Podem-se observar as bandas características de uma ftalocianina azul, da lazurite (assinaladas a asterisco) e da anatase (assinaladas a negrito). Os espectros do azul *irgazin* e da lazurite constituem espectros padrão destes pigmentos. **(B)** Espectros Raman obtidos da análise: das amostras azuis escuras (R) pertencentes à pintura 8.1D23₂₀₀₂ (a); das amostras azuis claras (R) pertencentes à mesma pintura (b); e de um grão branco (C) presente nas mesmas amostras azuis claras (R). Podem-se observar as bandas características de uma ftalocianina azul, da lazurite (assinaladas a asterisco) e da anatase (assinaladas a negrito). As bandas presentes no espectro (c) não foram possíveis de serem identificadas. Condições experimentais: linha de excitação do laser 532 nm, objectiva 50X e potência nas amostras de 3,75 e 37,5 mW.

Nas amostras azuis pertencentes à pintura 8.1D12, quando analisadas por μ R, não foi possível identificar o pigmento azul responsável pela cor. Apenas se pode afirmar que estamos perante um pigmento orgânico, pois observam-se bandas na região 1000-1700 cm^{-1} (Anexo IV, Figura 36) [13].

A pintura AZ.760 não apresentava esta tonalidade na sua paleta de cores e as amostras de pigmentos enviados pelo pintor I Gusti Wedagama não incluíam a cor azul pois, segundo o próprio, esta cor é de difícil obtenção.

A cor verde na pintura balinesa era, geralmente, obtida através da mistura de duas cores primárias, uma argila de cor amarela e índigo [3,4].

Na pintura mais antiga, AZ.760, não foi possível identificar o pigmento responsável pela cor verde. Em todas as amostras analisadas apenas observaram-se as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono que pode ter sido adicionado para a obtenção de uma tonalidade mais escura (Anexo IV, Figura 37). É de referir que esta amostra foi analisada por SEM-EDS e os elementos identificados foram os seguintes: Si, Al, Fe, Mg e K (Anexo IV, Tabela 4). A constituição elementar destas amostras verdes juntamente com a detecção de bandas Raman a 3460, 3475, 3591 e 3750 cm^{-1} , situadas na região de distensão do grupo OH (3000-4000 cm^{-1}) [45,46], permite levantar a hipótese de ter sido empregue uma terra-verde (formada por minerais argilosos, a glauconita e a celadonita, que apresentam variações na composição química: $\text{K}[(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})], (\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)¹⁷. No entanto, apesar de na região dos grupos OH terem sido detectadas quatro bandas intensas e muito estreitas que são características do mineral argiloso celadonita, a ausência de bandas na região de 100-1200 cm^{-1} impossibilita esta atribuição (Anexo IV, Figura 37) [46].

Nas pinturas 8.1ID4 e 8.1ID23 a cor verde foi obtida da mesma forma que a cor azul, ou seja, observa-se a mistura de uma ftalocianina azul, da lazurite e de anatase (Figura 19, espectro (a) e (b)). No entanto, na amostra C4 verificou-se a existência de bandas a valores de número de onda próximos dos característicos de uma terra-verde¹⁸: 145, 636, 685 e 1008 cm^{-1} [12]. Para além destas bandas foram, igualmente, observadas bandas na região de distensão do grupo OH, a 3050 e 3474 cm^{-1} [45,46], o que vem corroborar a hipótese de ter sido adicionada uma terra-verde (Figura 19, espectro (c)). A identificação de uma terra-verde não é um processo simples pois, podem estar presentes vários minerais como pigmento para além da glauconita e da celadonita, tais como: moscovite, clorito, lizardite, diopsida e montmorillonita, que apresentam bandas Raman a valores de número de onda distintos [46].

Por comparação com a biblioteca de espectros do espectrómetro verificou-se, neste caso, que o espectro correspondente ao pigmento orgânico sintético com o nome comercial *azul Hostaperm* era muito semelhante ao espectro da amostra verde C₄ (Figura 19). O azul *Hostaperm* define-se, igualmente, por conter uma ftalocianina azul de Cu na sua constituição [47]. Como tal, tendo em conta a tonalidade observada, pode-se afirmar que o pigmento presente poderá ser um dos seguintes: PB 15:1, PB 15:3 ou PB 15:4 [21].

Um estudo efectuado por Ospitali *et al.* demonstrou que, tal como se verifica nas amostras verdes C₄, em algumas terras-verdes comerciais é normal a adição de compostos orgânicos sintéticos, como o verde pigmosol (ftalocianina de Cu) que confere à tinta características distintas de uma terra-verde natural.

¹⁷ A composição do pigmento terra-verde é complexa, sabe-se, no entanto, que este é formado essencialmente por dois minerais argilosos de cor verde pertencentes ao grupo das micas, a glauconita e a celadonita, que são essencialmente constituídos por hidratos de ferro, magnésio e silicatos de alumínio e potássio. Embora a composição química destes minerais seja muito semelhante, estes são formados sob diferentes condições geológicas. [25,46].

¹⁸ Segundo Ralph Mayer a terra verde constitui uma boa base para lacas verdes, "pois é uma argila com forte poder de absorção para os corantes" [48].

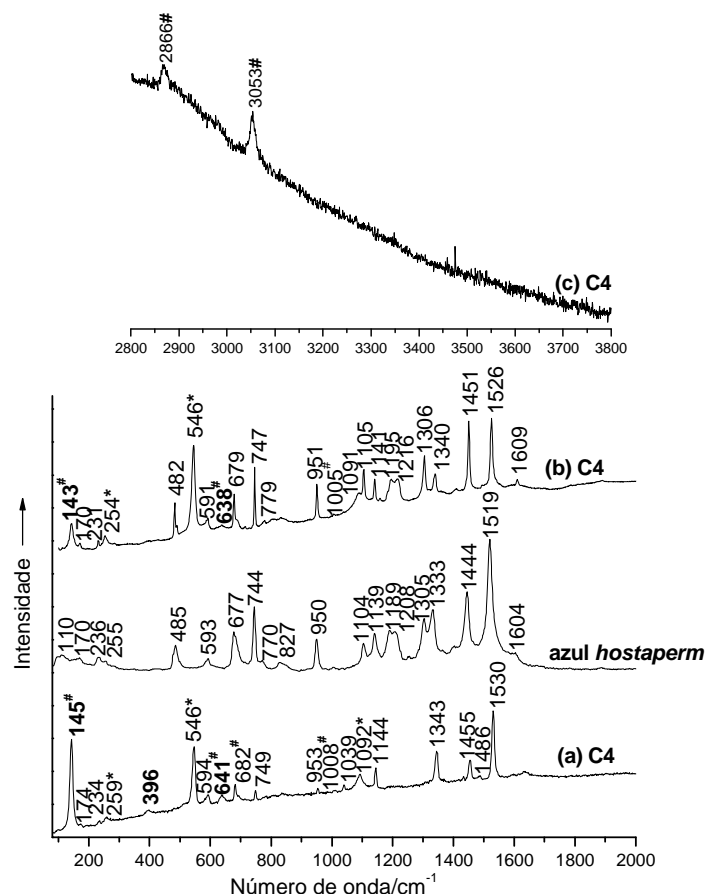


Figura 19. Espectros Raman obtidos da análise de dois grãos verdes presentes nas amostras verdes (C) pertencentes à pintura 8.1ID4₁₉₇₀ adquiridos entre 100-2000 cm^{-1} (a e b) e entre 2800-3800 cm^{-1} (c). Podem-se observar as bandas características de uma ftalocianina azul, da lazurite (assinaladas a asterisco), da anatase (assinalada a negrito) e de uma terra-verde (assinada a cardinal). Condições experimentais: linha de excitação do laser: 532 nm para o espectro (a) e 633 nm para o espectro (b) e (c), objectiva 50X e potência nas amostras 3,75 e 37,5 mW. O espectro do azul *hostaperm* constitui o espectro padrão deste pigmento.

Relativamente às amostras C23 verifica-se a substituição do pigmento terra-verde por um pigmento orgânico sintético da subclasse diarilido [13]. Ou seja, tanto as tonalidades verde escuras como as mais claras presentes nesta pintura foram obtidas pela mistura de duas cores primárias, o azul (através de uma ftalocianina azul e da lazurite) e o amarelo (Anexo IV, Figura 38).

A análise Raman das amostras verdes recolhidas da pintura 8.1ID12 não foi conclusiva pois, não conseguiu obter-se nenhum espectro significativo. A análise por μ -XRF (elementos detectados: Fe, K, Ca e Ti) não permitiu, igualmente, chegar a nenhuma conclusão (Anexo IV, Tabela 4).

As tonalidades verde-acizentadas observadas nas pinturas 8.1ID12 e 8.1ID23 foram obtidas com matérias corantes distintas. Na primeira pintura observou-se a presença de bandas características do mineral goetite e de pigmentos negros à base de carbono (Anexo IV, Figura 39A). Na segunda pintura detectou-se, novamente, um pigmento orgânico sintético pertence à subclasse dos diarilido, com as suas bandas características (Anexo, Figura 39B) [13]. Sendo assim, dos pigmentos pertencentes a esta subclasse os que apresentam uma tonalidade que se assemelha mais à observada na pintura são os seguintes: PY 17, PY 81, PY 106 e PY 113 [21].

O pigmento verde enviado pelo pintor balinês apresentou um espectro Raman com bandas na região dos grupos funcionais, entre 1000-1700 cm^{-1} [13], contudo os valores de número de onda a que situam essas mesmas bandas não permitiram a identificação deste pigmento (Anexo, Figura 40).

Nas tabelas abaixo é possível observar um resumo dos resultados obtidos (Tabela 1 e 2).

Tabela 1. Tabela dos pigmentos identificados nas quatro pinturas balinesas (AZ.760, 8.1ID12, 8.1ID4, 8.1ID23).

		Pinturas balinesas			
Cores	Pigmentos	AZ.760 (~1900)	8.1ID12 (1950)	8.1ID4 (1970)	8.1ID23 (2002)
Branco	amido	?	√	√	√
Preto	Negro de carbono		√	√	√
	Negro de osso /marfim	√			
Cinzentos	Negro de carbono	√	√	√	√
	Ftalocianina de Zn				√
Vermelho	Hematite	√	√		
	Cinábrio	√			
	Naftol AS			√	√
Rosa	Hematite		√		
	Naftol AS				√
Amarelo	Goetite	√	√	√	
	Diarilido				√
Laranja	Goetite	√			
	Naftol AS			√	
Castanho	Naftol AS			√	
	Diarilido				√
Azul	Ftalocianina azul			√	√
	Lazurite		?	√	√
	Anatase			√	√
Verde	Negro de carbono	√			
	Terra-verde	√		√	
	Ftalocianina azul		?	√	√
	Lazurite			√	√
	Anatase			√	√
	Diarilido				√
Verde-acizentado	Negros de carbono		√		
	Goetite		√		
	Diarilido				√

Tabela 2. Tabela dos pigmentos identificados nas amostras de pigmentos enviados pelo pintor balinês.

Pigmentos	Pigmentos balineses							
	putih	hitam	hhtam	merah	amarelo	cocklat	merah cocklat	verde
Branco de osso	√		√					
Negro de carbono		√						
Negro de osso /marfim			√					
Cinábrio				√				
β-naftol					√			
Goetite						√		?
Hematite						√	√	
Calcite						√		
Anatase						√		
Diarilido						√		

V. Conclusões

A cultura tradicional balinesa esteve desde sempre muito conectada com a arte e constitui um dos principais meios de expressão dos balineses. Apesar da grande capacidade destes em absorver os diferentes elementos culturais que lhes foram chegando ao longo dos tempos, a sua arte sempre se distinguiu pela riqueza excepcional dos motivos decorativos e das técnicas empregues, sendo que um dos principais veículos da manifestação criativa pode ser encontrado em pinturas sobre têxtil.

Dos resultados obtidos da análise das quatro pinturas balinesas por μ -Raman pôde constatar-se que as pinturas AZ.760 (~1900) e 8.1ID12 (1950), que se julgam serem as mais antigas, apresentam uma “paleta de cores” mais semelhante às pinturas tradicionais balinesas. Os pigmentos identificados para a primeira pintura (AZ.760) foram os seguintes: negro de osso e pigmento negro à base de carbono nas cores pretas e cinzentas; mistura de hematite com vermelhão para a cor vermelha; goetite para cor amarela e laranja; e possivelmente a mistura de uma terra-verde com um pigmento negro à base de carbono para a obtenção da cor verde. O pigmento responsável pela cor branca não foi possível ser identificado nas amostras analisadas.

Os pigmentos identificados na pintura 8.1ID12 são muitos semelhantes aos da pintura AZ.760, à excepção do vermelhão e da terra-verde que não foram detectados na primeira pintura, no entanto, a paleta de cores é mais ampla comparativamente à pintura mais antiga (AZ.760). Apesar de não existir a cor laranja, observam-se outras cores como: rosa, verde-acizentado e azul. As primeiras foram obtidas através de misturas que contêm óxidos de ferro: hematite com amido e goetite com um pigmento negro à base de carbono, respectivamente. Os pigmentos responsáveis pelas cores azuis e verdes não foram possíveis de serem identificados. Coloca-se, por isso, a hipótese de constituírem pigmentos orgânicos pois, no primeiro caso, foram observadas bandas na região dos grupos funcionais e, no segundo caso, fenómenos de fluorescência intensos. Através da espectroscopia Raman foi possível detectar, tanto nesta pintura como nas mais recentes, o amido nas zonas de coloração branca, permitindo pressupor que os elementos destinados a serem brancos eram apenas delimitados a preto sobre uma camada de preparação à base de amido.

Apesar de observar-se homogeneidade na selecção de pigmentos usados para as cores branca, preta e cinzenta, em todas as pinturas, e amarela, nas três pinturas mais antigas, resultados inesperados foram obtidos para as restantes cores nas pinturas 8.1ID4 e 8.1ID23. A diversidade na gama de cores aqui observada deve-se a uma utilização de pigmentos orgânicos sintéticos. As subclasses detectadas foram apenas três: naftol AS, para a obtenção da cor vermelha em ambas as pinturas, nas cores laranja e castanha da pintura 8.1ID4 e na cor rosa presente na pintura 8.1ID23; diarilido, nas cores amarela, castanha e verde-acizentada da pintura 8.1ID23; e ftalocianinas, para as cores cinzenta, azul e verde. A obtenção destas últimas cores é mais complexa pois, no caso dos azuis a ftalocianina azul detectada encontra-se misturada com a lazurite e anatase e, nos verdes observou-se esta mesma mistura de pigmentos, sendo que esta cor foi conseguida com a adição de um quarto pigmento (uma terra-verde para a pintura 8.1ID4 e um diarilido na pintura 8.1ID23). As tonalidades mais claras observadas para estas cores na pintura 8.1ID23 podem ter sido conseguidas, provavelmente, com uma maior quantidade de anatase.

A introdução destes materiais sintéticos na pintura balinesa pode estar associada com influências ocidentais observadas após a I Guerra mundial.

Relativamente aos pigmentos enviados pelo pintor balinês, I Gusti Wedagama, observou-se que o conjunto era maioritariamente constituído pelos pigmentos empregues na pintura tradicional balinesa, ou seja, foram identificados: branco e negro de osso (*putih* e *hhtam*), pigmento à base de negro de carbono (*hitam*), vermelhão (*merah*) e hematite (*merah cocklat*). Para os pigmentos amarelo e castanho (*cocklat*) foi identificada a presença de pigmentos orgânicos sintéticos. No primeiro caso, o pigmento pertence à subclasse das lacas β -naftol (sintetizado em 1895) e, no segundo caso, observa-se, curiosamente, uma mistura de um ocre vermelho (devido à detecção de hematite, calcite e anatase) com um pigmento da subclasse diarilido. O pigmento verde foi o único pigmento ao qual não foi possível atribuir as bandas observadas a um determinado composto, no entanto, pode afirmar-se que se está perante um material orgânico devido à presença, novamente, de bandas na região dos grupos funcionais. Nos casos em que foi possível a identificação verificou-se que, à excepção do branco e do amarelo, os pigmentos enviados pelo pintor balinês fazem parte da “paleta de cores” das pinturas em estudo.

A escolha da técnica de microscopia Raman para a caracterização da paleta de cores de quatro pinturas balinesas provou ser adequada pois, foi possível a identificação da maior parte das amostras recolhidas. Este método de exame e análise demonstrou ser extremamente versátil, tendo sido possível a identificação tanto de materiais de origem inorgânica, como orgânica. O sucesso nos resultados obtidos pode, em parte, dever-se à reduzida interferência por parte do ligante. No entanto, é importante referir que as identificações efectuadas ao longo deste trabalho, no que diz respeito aos pigmentos orgânicos sintéticos, devem ser observadas com alguma reserva. A existência de centenas de pigmentos orgânicos sintéticos disponíveis no mercado para pintura dificulta a sua identificação, uma vez que a estrutura química é muito semelhante na maioria dos pigmentos, variando, em certos casos, apenas a localização dos substituintes num anel aromático. Para além disso, verificou-se que os espectros obtidos para os pigmentos orgânicos sintéticos são muito mais complexos comparativamente aos espectros dos pigmentos inorgânicos e, também, mais susceptíveis a fenómenos de fluorescência. Constatou-se, igualmente, que existem muito poucas bibliotecas de espectros Raman publicadas e sistematizadas para a identificação destes pigmentos. Todos estes aspectos juntamente com o facto dos pigmentos orgânicos sintéticos estarem normalmente presentes em pequenas quantidades (devido ao seu elevado poder cuprente), de apresentam granulometrias muito finas, e de se encontrarem muitas vezes misturas com cargas e outros aditivos, fazem com que a identificação de pigmentos orgânicos sintéticos seja complexa e, por vezes, até ambígua.

Desconhecem-se estudos publicados que visem a caracterização material da pintura balinesa. Assim, os dados obtidos são extremamente úteis para o entendimento deste tipo de objectos e continuam a carecer de divulgação, tanto na Indonésia – onde a prática pictórica se transmite em âmbito oficial e familiar restrito, como em Portugal, onde urge preservar os espécimes existentes.

A pintura balinesa desafia-nos no entendimento de identidades bem diferentes das europeias. O respeito por estes valores alheios e o seu enaltecimento passam imprescindivelmente por uma investigação antropológica, conduzida paralelamente ao estudo dos objectos produzidos e à sua conservação.

Bibliografia

1. Marrison, G.E., 'Balinese classical painting: Its literary and artistic themes', *Indonesia and the Malay World*, **23**(65) (1995) 1-20.
2. Fisher, J., Cooper, T., *The folk art of Bali : the narrative tradition*, 1st edn, Oxford University Press, New York (1998).
3. Ramseyer, U., *The Art and Culture of Bali*, Oxford University Press, Switzerland (1977).
4. Covarrubias, M., *Island of Bali*, Alfred A. Knopf, New York (1973).
5. Lopes, S.C., *Propostas para o estudo de uma colecção de marionetas "wayang kulit" balinês*, dissertação de mestrado, Instituto Superior de Ciências do Trabalho e Empresa (ISCTE) 2007, Lisboa.
6. Gralapp, L.W., 'Balinese painting and the wayang tradition', *Artibus Asiae*, **29**(2/3) (1967) 239-266
7. Frost, S., 'Conservation of the Australian museum's traditional Balinese painting collection', *ICCM Bulletin*, **6**(3-4) 53-57.
8. Smith, G.D., Clark, R.J.H., 'Raman microscopy in archaeological science', *Journal of Archaeological Science*, **31**(8) (2004) 1137-1160.
9. Vandenabeele, P., Moens, L., 'Overview: Raman Spectroscopy of Pigments and Dyes', in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, ed. H. G. M. Edwards and J. M. Chalmres, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005) 71-81.
10. Stuart, B., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, Wiley, England (2007).
11. Burgio, L., Clark, R.J.H., 'Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation', *Spectrochimica Acta Part A* **57**(7) (2001) 1491-1521.
12. Bell, I.M., Clark, R.J.H., Gibbs, P., 'Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~1850 AD)', *Spectrochimica Acta Part A* **53**(12) (1997) 2159-2179.
13. Vandenabeele, P., Moens, L., Edwards, H.G.M., Dams, R., 'Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies', *Journal of Raman Spectroscopy*, **31**(6) (2000) 509-517.
14. Weerd, J.V., Smith, G.D., Firth, S., Clark, J.H., 'Identification of black pigments on prehistoric Southwest American postsherds by infrared and Raman microscopy', *Journal of Archaeological Science*, **31**(10) (2004) 1429-1437.
15. Edwards, H.G.M., Chalmers, J.M., 'Practical Raman Spectroscopy and Complementary Techniques', in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, ed. H. G. M. Edwards and J. M. Chalmres, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005) 41-51.
16. Centeno, S.A., Buisan, V.L., Ropret, P., 'Raman study of synthetic organic pigments and dyes in early lithographic inks (1890-1920)', *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**(10) (2006) 1111-1118.

17. Clark, R.J.H., 'Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface', *Romptes Rendus Chimie*, **5**(1) (2002) 7-20.
18. Clark, R.J.H., 'Raman Microscopy: Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts', *Chemical Society Reviews*, **24**(3) (1995) 187-196.
19. Lomax, S.M., Learner, T., 'A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments', *Journal of the American Institute for conservation*, **45**(2) (2006) 107-125.
20. Scherrer, N.C., Stefan, Z., Francoise, D., Annette, F., Renate, K., 'Synthetic organic pigments of the 20th and 21th century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection', *Spectrochimica Acta Part A*, article in press (2009).
21. Herbst, W., Hunger, K., *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*; WILEY_VCH, 3rd Completely Revised Edition, Federal Republic of Germany (2004).
22. Pinho, E. G., Freitas, I. C., Normas de Inventário – normas gerais – artes plásticas e artes decorativas, Instituto Português de Museus (1999).
23. <http://www.museudooriente.pt/213/kwok-on.htm> (consultado em 03.04.2009)
24. Vandenabeele, P., Wehling, B., Moens, L., Edwards, H., De Reu, M., Van Hooydonk, G., 'Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art', *Analyta Chimica Acta*, **407**(1-2) (2000) 261-274.
25. Gettens, J. R., Stout, George L., *Painting Materials, A Short Encyclopaedia*, Dover Publications Inc., New York (1996).
26. Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1999).
27. Pagès-Camagna, S., Duval, A., Gulcharnaud, H., 'Study of Gustave Moreau's drawings: identification of the graphic materials by Raman microspectrometry and PIXE', *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**(8-9) (2004) 628-632.
28. Freeman, T.L., Cope, S.E., Stringer, M.R., Cruse-Sawyer, J.E., Brown, S.B., Batchelder, D.N., Birbeck, K., 'The use of Raman mapping to determine the Subcellular distribution of Zinc Phthalocyanines' <http://www.ijvs.com/volume3/edition1/section2.html> (consultado a 02.04.09).
29. Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., Oliveira, M.T., 'Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides', *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**(11) (1997) 873-878.
30. Froment, F., Tournié, A., Colomban, P., 'Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores', *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**(5) (2008) 560-568.
31. Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *Pigment Compendium, Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2004).
32. <http://rruff.info/metacinnabar/names/asc/> (consultado a 06.03.09)
33. Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R., *Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Great Britain (2005).

34. Bouchard, M., Smith, D.C., 'Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass', *Spectrochimica Acta Part A*, **59**(10) (2003) 2247-2266.
35. Bersani, D., Lottici, P.P., Montenero, A., 'Micro-Raman investigation of iron oxides films and powders produced by sol-gel syntheses', *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**(5) (1999) 355-360.
36. Pérez León, C., Kador, L., Zhang, M., Muller, A.H.E., 'In-situ laser induced formation of α -Fe₂O₃ from Fe³⁺ ions in a cylindrical core-shell polymer brush', *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**(2) (2004) 165-169.
37. Tarassov, M., Mihailova, B., Tarassova E., Konstantinov L., 'Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and haematite from Western Rhodopes, Bulgaria', *European Journal of Mineralogy*, **14**(5) (2002) 977-986.
38. Schulte, F., Brzezinka, K., Lutzenberger, K., Stege, H., Panne, U., 'Raman spectroscopic of synthetic organic pigments used in 20th century works of art', *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**(10) (2008) 1455-1463.
39. Faria, D.L.A., Lopes, F.N., 'Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be use to differentiate them?', *Vibrational Spectroscopy*, **45**(2) (2007) 117-121.
40. Kustova, G.N., Burgina, E.B., Sadykov, V.A., Poryvaev, S.G., 'Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products', *Physics Chemistry of Minerals*, **18**(6) (1992) 379-382.
41. Leona, M., Stenger, J., Ferloni, E., 'Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art', *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**(10) (2006) 981-992.
42. Bouchard, M., Smith, D.C., 'Database of 74 Raman Spectra of Standard Minerals of Relevance to Metal Corrosion, Stained Glass or Prehistoric Rock Art', in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, ed. H. G. M. Edwards and J. M. Chalmers, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005) 429-463.
43. Plesters, J., 'Ultramarine blue, natural and artificial', in *Artists' Pigments, A handbook of their history and characteristics*, Oxford University Press, New York (1993) 37-65.
44. http://www.tri-iso.com/Newsletters/32_Coatings_Corner_-_June_2007.html (consultado em 01.04.2009)
45. Frost, R., Klopogge, T., Schimdt, J., 'Non-destructive identification of minerals by Raman microscopy', <http://www.ijvs.com/volume3/edition4/section1.html> (consultado a 24.01.09)
46. Ospitali, F., Bersani, D., Lonardo, G., Lottici, P.P., 'Green earths': vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments', *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**(8) (2008) 1066-1073.
47. <http://www.clariantindia.com/e2wportal/india/internet.nsf/04fa7deb65dc84f9c1256a6200552c10/b2d5a7d6e3e1f5a6c1256fbf00393027?OpenDocument> (consultado em 27.02.2009).
48. Mayer, R., *Manual do Artista*, Martins Fontes Editora, São Paulo (1996).

Anexo I – Pigmentos orgânicos sintéticos

I.1 Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais¹⁹.

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
Yellow						
P.Y.1	11680	2512-29-0	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.2	11730	6486-26-6	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.3	11710	6486-23-3	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.5	11660	4106-67-6	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.6	11670	4106-76-7	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.10	12710	6407-75-6	Monoazo Yellow	2.3	12	219
P.Y.12	21090	6358-85-6	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.13	21100	5102-83-0	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.14	21095	5468-75-7	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.16	20040	5979 28 2	Bisacetoacetarylido	2.4	–	261
P.Y.17	21105	4531-49-1	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.24	70600	475-71-8	Flavanthrone	3.7	–	516
P.Y.49	11765	2904-04-3	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.55	21096	6358-37-8	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.60	12705	6407-74-5	Monoazo Yellow	2.3	12	219
P.Y.61	13880	12286-65-6	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.62	13940	12286-66-7	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.63	21091	14569-54-1	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.65	11740	6528-34-3	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.73	11738	13515-40-7	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.74	11741	6358-31-2	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.75	11770	52320-66-8	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.81	21127	22094-93-5	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.83	21108	5567-15-7	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.87	21107:1	15110-84-6	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.90	–	–	Diarylido Yellow	2.4	14	245
P.Y.93	20710	5580-57-4	Disazo Condensation	2.9	24	375
P.Y.94	20038	5580-58-5	Disazo Condensation	2.9	24	375
P.Y.95	20034	5280-80-8	Disazo Condensation	2.9	24	375
P.Y.97	11767	12225-18-2	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.98	11727	12225-19-3	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.99	–	12225-20-6	Anthraquinone	4.3	–	578
P.Y.100	19140:1	12225-21-7	Monoazopyrazolone, Al	2.3	13	220
P.Y.101	48052	2387-03-3	Aldazine	4.2	–	570
P.Y.104	15985:1	15790-07-5	Naphth. sulfonic acid, Al	2.7	22	341

¹⁹ Tabela retirada do seguinte livro: Herbst, W., Hunger, K., *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*; WILEY_VCH, 3rd Completely Revised Edition, Federal Republic of Germany (2004).

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.Y.106	–	12225-23-9	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.108	68420	4216-01-7	Anthrapyrimidine	3.7	–	513
P.Y.109	56284	12769-01-6	Isoindolinone	2.11	26	411
P.Y.110	56280	5590-18-1	Isoindolinone	2.11	26	411
P.Y.111	11745	15993-42-7	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.113	21126	14359-20-7	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.114	21092	71872-66-7	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.116	11790	30191-02-7	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.117	48043	21405-81-2	Metal Complex	2.10	25	394
P.Y.120	11783	29920-31-8	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.Y.121	21091	61968-85-2	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.123	65049	4028-94-8	Anthraquinone	3.7	–	506
P.Y.124	21107	67828-22-2	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.126	21101	90268-23-8	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.127	21102	71872-67-8	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.128	20037	57971-97-8	Disazo Condensation	2.9	24	375
P.Y.129	48042	68859-61-0	Metal Complex	2.10	25	394
P.Y.130	117699	23739-66-4	Monoazo Yellow	2.3	11	218
P.Y.133	139395	85702-92-2	Monoazo Yellow, Sr	2.3	13	220
P.Y.136	–	–	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.138	56300	56731-19-2	Quinophthalone	3.9	–	539
P.Y.139	56298	36888-99-0	Isoindoline	2.11	26	412
P.Y.142	–	67355-35-5	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.147	60645	76168-75-7	Anthraquinone	3.7	–	506
P.Y.148	59020	20572-37-6	–	4.4	–	571
P.Y.150	12764	68511-62-6	Metal Complex	2.10	25	394
P.Y.151	13980	61036-28-0	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.Y.152	21111	20139-66-6	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.153	48545	68859-51-8	Metal Complex	2.10	25	394
P.Y.154	11781	68134-22-5	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.Y.155	200310	68516-73-4	Bisacetoacetarylide	2.4	–	262
P.Y.165	–	–	Monoazo Yellow	2.3	12	219
P.Y.166	20035	76233-82-4	Disazo Condensation	2.9	24	375
P.Y.167	11737	38489-24-6	Monoazo Yellow	2.3	12	219
P.Y.168	13960	71832-85-4	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.169	13955	73385-03-2	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.170	21104	31775-16-3	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.171	21106	53815-04-6	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.172	21109	762353-0	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.173	561600	96352-23-7	Isoindolinone	2.11	26	411
P.Y.174	21098	78952-72-4	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.175	11784	35636-63-6	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.Y.176	21103	90268-24-9	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.177	48120	60109-88-8	Metal Complex	2.10	25	395
P.Y.179	48125	63287-28-5	Metal Complex	2.10	25	395
P.Y.180	21290	77804-81-0	Benzimidazolone	2.8	23	352

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.Y.181	11777	74441-05-7	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.Y.182	128300	67906-31-4	Polycycl. Pigment	4.2	—	571
P.Y.183	18792	65212-77-3	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.185	56280	76199-85-4	Isoindoline	2.11	26	412
P.Y.187	—	131439-24-2	Polycycl. Pigment	4.3	—	578
P.Y.188	21094	23792-68-9	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.Y.190	189785	141489-68-1	Monoazo Yellow, Ca	2.3	13	220
P.Y.191	18795	129423-54-7	Monoazo pyrazolone, Ca	2.3	13	221
P.Y.191:1	18795	154946-66-4	Monoazo pyrazolone, NH ₄	2.3	12	221
P.Y.192	507300	—	Heterocyclus	4.2	—	572
P.Y.193	65412	70321-14-1	Anthraquinone	3.7	—	508
P.Y.194	11785	82199-12-0	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.Y.198	—	83372-55-8	Bisacetoacetarylide	2.4	—	263
P.Y.199	653200	136897-58-0	Anthraquinone	3.7	—	508
P.Y.201	—	60024-34-2	Monoazo	4.3	—	579
P.Y.202	65440	—	Anthraquinone	3.7	—	506
P.Y.203	117390	—	Monoazo	2.3	11	218
P.Y.205	—	—	Azo metal salt	2.3	13	220
P.Y.206	—	—	Azo metal salt	2.3	13	220
P.Y.209	—	—	Azo metal salt	2.3	13	220
P.Y.209:1	—	—	Monoazo metal salt	2.3	13	220
P.Y.212	—	—	Azo metal salt	2.3	13	220
P.Y.213	11875	220198-21-0	Monoazo/Chinazolondion	4.2	—	573
P.Y.214	—	—	Disazo/Benzimidazolone	4.3	—	579
Orange						
P.O.1	11725	6371-96-6	Monoazo Orange	2.3	11	218
P.O.2	12060	6410-09-9	β-Naphthol	2.5	16	275
P.O.5	12075	3468-63-1	β-Naphthol	2.5	16	275
P.O.6	12730	6407-77-8	Monoazo Orange	2.3	12	219
P.O.13	21110	3520-72-7	Disazopyrazolone	2.4	15	266
P.O.15	21130	6358-88-9	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.O.16	21160	6505-28-8	Diarylide Yellow	2.4	14	245
P.O.17	15510:1	15782-04-4	β-Naphthol, Ba	2.7	19	317
P.O.17:1	15510:2	15876-51-4	β-Naphthol, Al	2.7	19	317
P.O.19	15990	5858-88-8	Naphth. sulphonic. acid, Ba	2.7	22	341
P.O.22	12470	6358-48-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.O.24	12305	6410-27-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.O.31	20050	12286-58-7	Disazo Condensation	2.9	24	376
P.O.34	21115	15793-73-4	Disazopyrazolone	2.4	15	266
P.O.36	11780	12236-62-3	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.O.38	12367	12236-64-5	Naphthol AS	2.6	18	288
P.O.40	59700	128-70-1	Pyranthrone	3.7	—	520
P.O.43	71105	4424-06-0	Perinone	3.4	30	485
P.O.44	21162	17457-73-5	Diarylide Orange	2.4	14	245
P.O.46	15602	67801-01-8	β-Naphthol, Ba	2.7	19	317

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.O.48	–	1047-16-1	Quinacridone/-quinone	3.2	28	463
	–	1503-48-6				
P.O.49	–	71819-75-5	Quinacridone/-quinone	3.2	28	463
P.O.51	–	61512-61-6	Pyranthrone	3.7	–	523
P.O.59	–	–	Metal Complex	2.10	–	399
P.O.60	11782	68399-99-5	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.O.61	11265	40716-47-0	Isoindoline	2.11	26	411
P.O.62	11775	75601-68-2	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.O.64	12760	72102-84-2	Azoheterocyclus	4.2	–	573
P.O.65	48053	20437-10-9	Metal Complex	2.10	25	395
P.O.66	48210	68808-69-5	Isoindoline	2.11	26	412
P.O.67	12915	74336-59-7	Pyrazoloquinazolone	4.2	–	574
P.O.68	486150	42844-93-9	Metal Complex	2.10	25	395
P.O.69	56292	85959-60-0	Isoindoline	2.11	26	412
P.O.71	561200	84632-50-8	DPP Pigment	3.5	31	490
P.O.72	211095	78245-94-0	Benzimidazolone	2.8	23	352
P.O.73	561170	84632-59-7	DPP Pigment	3.5	31	490
P.O.74	–	85776-14-3	Azo Pigment	4.3	–	579
P.O.77	59105	1324-11-4	Anthanthrone	3.7	–	526
P.O.79	–	–	Azo metal salt	4.3	–	580
P.O.80	35714	–	Thiazine Indigo	4.3	–	580
P.O.81	–	–	DPP Pigment	3.5	31	490
Red						
P.R.1	12070	6410-10-2	β -Naphthol	2.5	16	275
P.R.2	12310	6041-94-7	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.3	12120	2425-85-6	β -Naphthol	2.5	16	275
P.R.4	12085	2814-77-9	β -Naphthol	2.5	16	275
P.R.5	12490	6410-41-9	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.6	12090	6410-13-5	β -Naphthol	2.5	16	275
P.R.7	12420	6471-51-8	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.8	12335	6410-30-6	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.9	12460	6410-38-4	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.10	12440	6410-35-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.11	12430	6535-48-4	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.12	12385	6410-32-8	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.13	12395	6535-47-3	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.14	12380	6471-50-7	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.15	12465	6410-39-5	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.16	12500	6407-71-2	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.17	12390	6655-84-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.18	12350	3564-22-5	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.21	12300	6410-26-0	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.22	12315	6448-95-9	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.23	12355	6471-49-4	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.31	12360	6448-96-0	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.32	12320	6410-29-3	Naphthol AS	2.6	18	287

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.R.37	21205	6883-91-6	Disazopyrazolone	2.4	15	266
P.R.38	21120	6358-87-8	Disazopyrazolone	2.4	15	266
P.R.41	21200	6505-29-9	Disazopyrazolone	2.4	15	266
P.R.48:1	15865:1	7585-41-3	BONA, Ba	2.7	20	325
P.R.48:2	15865:2	7023-61-2	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.48:3	15865:3	15782-05-5	BONA, Sr	2.7	20	325
P.R.48:4	15865:4	5280-66-0	BONA, Mn	2.7	20	325
P.R.48:5	15865:5	—	BONA, Mg	2.7	20	325
P.R.49	15630	1248-18-6	β -Naphthol, Na	2.7	19	317
P.R.49:1	15630:1	1103-38-4	β -Naphthol, Ba	2.7	19	317
P.R.49:2	15630:2	1103-39-5	β -Naphthol, Ca	2.7	19	317
P.R.49:3	15630:3	6371-67-1	β -Naphthol, Sr	2.7	19	317
P.R.50:1	15500:1	6372-81-2	β -Naphthol, Ba	2.7	19	317
P.R.51	15580	5850-87-3	β -Naphthol, Ba	2.7	19	317
P.R.52:1	15860:1	17852-99-2	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.52:2	15860:2	12238-31-2	BONA, Mn	2.7	20	325
P.R.53	15585	2092-56-0	β -Naphthol, Na	2.7	19	317
P.R.53:1	15585:1	5160-02-1	β -Naphthol, Ba	2.7	19	317
P.R.53:3	15585:3	73263-40-8	β -Naphthol, Sr	2.7	19	317
P.R.57:1	15850:1	5281-04-9	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.58:2	15825:2	7538-59-2	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.58:4	15825:4	52233-00-8	BONA, Mn	2.7	20	325
P.R.60	16105	15782-06-6	Naphth.sulphonic acid, Ba	2.7	22	341
P.R.63:1	15880:1	6417-83-0	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.63:2	15880:2	5355-77-2	BONA, Mn	2.7	20	325
P.R.64	15800	16508-79-5	BONA, Ba	2.7	20	325
P.R.64:1	15800:1	6371-76-2	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.66	18000:1	68929-13-5	Naphth. sulphonic acid, Ba	2.7	22	341
P.R.67	18025:1	68929-14-6	Naphth. sulphonic acid, Ba	2.7	22	341
P.R.68	15525	5850-80-6	β -Naphthol, Ca	2.7	19	317
P.R.81	45160:1	12224-98-5	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.81:1	45160:3	—	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.81:x	45160:x	—	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.81:y	45160:y	—	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.81:2	45161:1	—	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.81:3	45161:2	—	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.81:4	45161:5	—	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.83	58000:1	104074-25-1	Anthraquinone, Ca	3.7	—	511
P.R.88	73312	14295-43-3	Thioindigo	3.6	32	498
P.R.89	60745	6409-74-1	Anthraquinone	3.7	—	508
P.R.90	45380:1	1326-05-2	Phloxin, Lead Salt	4.2	—	575
P.R.95	15897	72639-39-5	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.111	—	12224-99-6	Disazopyrazolone	2.4	15	266
P.R.112	12370	6535-46-2	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.114	12351	6358-47-0	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.119	12469	72066-77-4	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.122	73915	980-26-7	Quinacridone	3.2	28	463

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.R.123	71145	24108-89-2	Perylene	3.4	29	477
P.R.136	—	—	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.144	20735	5280-78-4	Disazo Condensation	2.9	24	376
P.R.146	12485	5280-68-2	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.147	12433	68227-78-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.148	12369	94276-08-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.149	71137	4948-15-6	Perylene	3.4	29	477
P.R.150	12290	56396-10-2	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.151	15892	61013-97-6	Naphthol AS	2.7	21	337
P.R.164	212855	12216-95-4	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.166	20730	12225-04-6	Disazo Condensation	2.9	24	376
P.R.168	59300	4378-61-4	Anthranthrone	3.7	—	525
P.R.169	45160:2	12224-98-5	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.R.170	12475	2786-76-7	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.171	12512	6985-95-1	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.R.172	45430:1	12227-78-0	Tetraiodofluoresceine, Al	4.1	—	567
P.R.175	12513	6985-92-8	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.R.176	12515	12225-06-8	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.R.177	65300	4051-63-2	Anthraquinone	3.7	—	504
P.R.178	71155	3049-71-6	Perylene	3.4	29	477
P.R.179	71130	5521-31-3	Perylene	3.4	29	477
P.R.181	73360	2379-74-0	Thioindigo	3.6	32	498
P.R.184	12487	99402-80-9	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.185	12516	51920-12-8	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.R.187	12486	59487-23-9	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.188	12467	61847-48-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.190	71140	6424-77-7	Perylene	3.4	29	477
P.R.192	—	61968-81-8	Quinacridone	3.2	28	463
P.R.194	71100	4216-02-8	Perinone	3.4	30	485
P.R.200	15867	58067-05-3	BONA, Ca	2.7	20	325
P.R.202	73907	3089-17-6	Quinacridone	3.2	28	463
P.R.204	—	—	Polycycl. Pigment	4.3	—	580
P.R.206	{ 73900	1047-16-1	Quinacridone	3.2	28	463
	{ 73920	1503-48-6				
P.R.207	{ 73900	1047-16-1	Quinacridone	3.2	28	463
	{ 73906	3089-16-5				
P.R.208	12514	31778-10-6	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.R.209	73905	3089-17-6	Quinacridone	3.2	28	463
P.R.210	12477	61932-63-6	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.211	15910:3	85702-54-1	Monoazo, Ca	2.7	21	337
P.R.212	12360	6448-96-0	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.213	—	56396-10-2	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.214	200660	40618-31-3	Disazo Condensation	2.9	24	376
P.R.216	59710	1324-33-0	Pyranthrone	3.7	—	523
P.R.220	20055	57971-99-0	Disazo Condensation	2.9	24	376
P.R.221	20065	61815-09-6	Disazo Condensation	2.9	24	376

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.R.222	123665	71872-63-4	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.223	125075	82784-96-1	Naphthol AS	2.6	18	287
P.R.224	71127	128-69-8	Perylene	3.4	29	477
P.R.226	597200	63589-04-8	Pyranthrone	3.7	–	524
P.R.237	–	–	Naphthol AS, lake	2.7	21	337
P.R.238*)	–	140114-63-2	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.239	–	–	Naphthol AS, lake	2.7	21	337
P.R.240	–	–	Naphthol AS, lake	2.7	21	337
P.R.242	20067	118440-67-8	Disazo Condensation	2.9	24	376
P.R.243	15910	50326-33-5	Naphthol AS, Ba	2.7	21	337
P.R.245	12317	68016-05-7	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.247	15915	43035-18-3	Naphthol AS, Ca	2.7	21	337
P.R.248	–	–	Disazo Condensation	2.9	24	377
P.R.251	12925	74336-60-0	Pyrazoloquinazalone	4.2	–	576
P.R.252	–	–	Azo	4.2	–	576
P.R.253	12375	85776-13-2	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.254	56110	122390-98-1	DPP-Pigment	3.5	31	490
P.R.255	561050	54660-00-3	DPP-Pigment	3.5	31	490
P.R.256	124635	79102-65-1	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.257	562700	70833-37-3	Metal Complex	2.10	25	395
P.R.258	12318	57301-22-1	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.260	56295	71552-60-8	Isoindoline	2.11	26	412
P.R.261	12468	16195-23-6	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.262	–	–	Disazo Condensation	2.9	24	377
P.R.264	561300	–	DPP Pigment	3.5	31	490
P.R.266	12474	36968-27-1	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.267	12396	68016-06-8	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.268	12316	16403-84-2	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.269	12466	67990-05-0	Naphthol AS	2.6	18	288
P.R.270	–	–	DPP-Pigment	3.5	31	490
P.R.271	487100	85958-80-1	Metal Complex	2.10	25	395
P.R.272	561150	–	DPP-Pigment	3.5	31	490
P.R.273	16035:1	68583-95-9	Naphth.sulphonic acid, Al	3.7	22	341
P.R.274	16255:1	12227-64-4	Naphth.sulphonic acid, Al	3.7	22	341
P.R.276	–	–	Azo metal salt	4.3	–	581
P.R.277	–	–	Monoazo metal salt	4.3	–	581
P.R.278	–	–	Monoazo	4.3	–	581
P.R.279	–	–	Thiazine Indigo	4.3	–	581
Vat R. 14	–	–	Perinone	3.4	30	485
Violet						
P.V.1	45170:2	1326-03-0	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.V.1:x	45710:x	–	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.V.2	45175:1	1326-04-1	Triarylcarbonium	3.10	34	559
P.V.3	42535:2	1325-82-2	Triarylcarbonium	3.10	34	558
		67989-22-4				

*) The chemical constitution is identical with P.R. 269

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
P.V.5:1	58055:1	1328-04-7	Anthraquinone	3.7	–	511
P.V.13	125085	61968-82-9	Naphthol AS	2.6	18	287
P.V.19	73900	1047-16-1	Quinacridone	3.2	28	463
P.V.23	51319	215247-95-3	Dioxazin	3.8	–	533
P.V.25	12321	6358-46-9	Naphthol AS	2.6	18	288
P.V.27	42535:3	12237-62-6	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.V.29	71129	12236-71-4	Perylene	3.4	29	477
P.V.31	60010	1324-55-6	Isoviolanthrone	3.7	–	528
P.V.32	12517	12225-08-0	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.V.37	51345	57971-98-9	Dioxazin	3.8	–	533
P.V.39	42555:2	64070-98-0	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.V.42	–	71819-79-9	Quinacridone	3.2	28	463
P.V.44	–	76233-81-3	Naphthol AS	2.6	18	288
P.V.50	12322	76233-81-3	Naphthol AS	2.6	18	288
P.V.51	–	–	Monoazo	4.3	–	582
P.V.52	–	–	Monoazo	4.3	–	582
Blue						
P.B.1	42595:2	1325-87-7	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.B.2	44045:2	1325-94-6	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.B.9	42025:1	596-42-9	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.B.10	44040:2	1325-93-5	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.B.14	42600:1	1325-88-8	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.B.15	74160	147-14-8	Cu-Phthaloblue, non-stab.	3.1	27	441
P.B.15:1	74160	147-14-8	Cu-Phthaloblue, α -Mod.	3.1	27	441
P.B.15:2	74160	147-14-8	Cu-Phthaloblue, α -Mod.	3.1	27	441
P.B.15:3	74160	147-14-8	Cu-Phthaloblue, β -Mod.	3.1	27	441
P.B.15:4	74160	147-14-8	Cu-Phthaloblue, β -Mod.	3.1	27	441
P.B.15:6	74160	147-14-8	Cu-Phthaloblue, δ -Mod.	3.1	27	441
P.B.16	74100	574-93-6	Phthaloblue, metalfree	3.1	27	441
P.B.18	42770:1	1324-77-2	Triarylcarbonium	3.10	33	547
P.B.19	42750	58569-23-6	Triarylcarbonium	3.10	33	547
P.B.24:1	42090:1	6548-12-5	Triphenylmethan, Ba	4.1	–	568
P.B.24:x	42090:2	15792-67-3	Triphenylmethan, Al	4.1	–	568
P.B.25	21180	10127-03-4	Dianisidine/Naphthol AS	2.6	–	286
P.B.56	42800	6417-46-5	Triarylcarbonium	3.10	33	547
P.B.60	69800	81-77-6	Indanthrone	3.7	–	513
P.B.61	42765:1	1324-76-1	Triarylcarbonium	3.10	33	547
P.B.62	44084	57485-98-0	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.B.63	73015:x	16521-38-3	Indigo, sulphonic, acid, Al	4.1	–	569
P.B.64	69825	130-20-1	Indanthrone	3.7	–	515
P.B.66	73000	482-89-3	Indigo, unsubst.	3.6	–	498
P.B.75	74160:2	3317-67-7	Co-Phthaloblue	3.1	27	441
P.B.79	741300	14154-42-8	Al-Phthaloblue	3.1	27	441
P.B.80	–	–	Benzimidazolone Dioxazine	4.3	–	582

Tabela 3. Lista dos pigmentos orgânicos sintéticos comerciais (continuação).

C.I. Colour Index Name	C.I. Const. No.	CAS No.	Pigment Class	Chap.	Tab.	Page
Brown						
P.Br.1	12480	6410-40-8	Naphthol AS	2.6	18	287
P.Br.5	15800:2	16521-34-9	BONA, Cu	2.7	20	325
P.Br.22	10407	12236-95-2	Nitro Pigment	4.2	–	576
P.Br.23	20060	57972-00-6	Disazo Condensation	2.9	24	377
P.Br.25	12510	6992-11-6	Benzimidazolone	2.8	23	353
P.Br.38	561660	26338-72-5	Isoindoline	2.11	26	413
P.Br.41	–	211502-16-6	Disazo Condensation	2.9	24	377
P.Br.42	–	80648-58-4	Disazo Condensation	2.9	24	377
Green						
P.Gr.1	42040:1	1325-75-3	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.Gr.2	42040:1	1325-75-3	Triarylcarbonium	3.10	34	559
	49005:1	1326-11-0				
P.Gr.4	42000:2	61725-50-6	Triarylcarbonium	3.10	34	558
P.Gr.7	74260	1328-53-6	Cu-Phthalogreen	3.1	27	441
P.Gr.8	10006	16143-80-9	Metal Complex	2.10	25	394
P.Gr.10	12775	51931-46-5	Metal Complex	2.10	25	394
P.Gr.36	74265	14302-13-7	Cu-Phthalogreen	3.1	27	441
P.Gr.45	–		Triarylcarbonium	3.10	34	558
Black						
P.Bl.1	50440	13007-86-6	Aniline Black	4.2	–	577
P.Bl.20	–	12216-93-2	Anthraquinone	4.3	–	582
P.Bl.31	71132	67075-37-0	Perylene	3.4	29	477
P.Bl.32	71133	83524-75-8	Perylene	3.4	29	477

I.2 Estruturas químicas de pigmentos orgânicos sintéticos

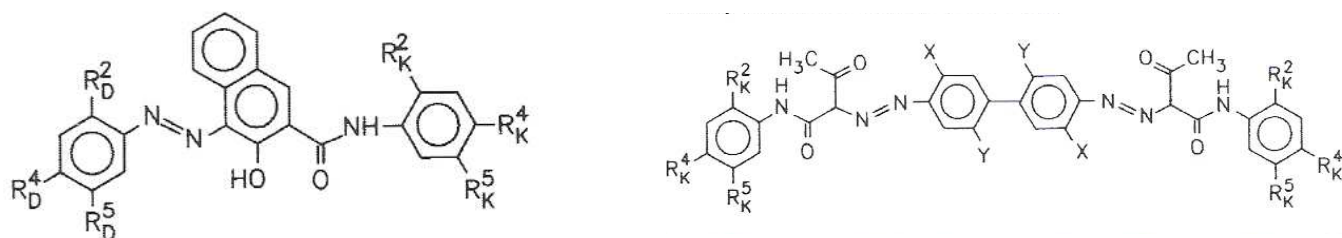


Figura 20. Estrutura química de um pigmento orgânico sintético pertencente à subclasse: naftol AS (à esquerda) e diarilido (à direita)²⁰.

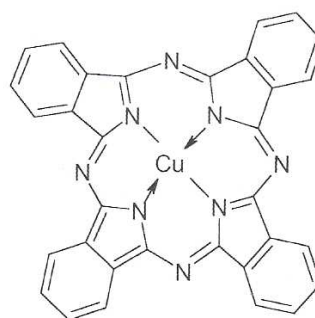
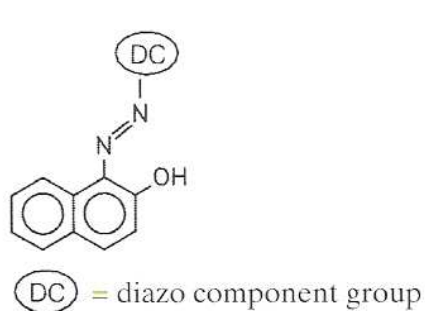


Figura 21. Estrutura química de um pigmento orgânico sintético pertencente à subclasse: das lacas β-naftol (à esquerda) e das ftalocianinas (à direita exemplo de uma ftalocianina de cobre)²⁰.

²⁰ Estruturas químicas retiradas do seguinte livro: Herbst, W., Hunger, K., *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*; WILEY_VCH, 3rd Completely Revised Edition, Federal Republic of Germany (2004).

I.3 Espectros Raman de pigmentos orgânicos sintéticos obtidos da literatura

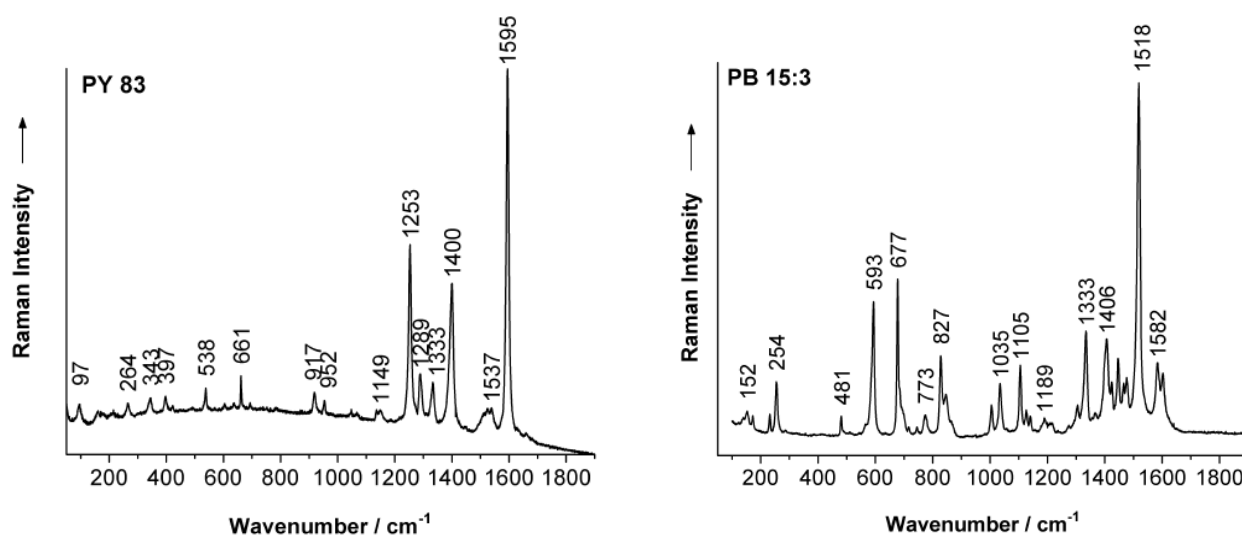


Figura 22. Espectros Raman de dois pigmentos orgânicos sintéticos: o amarelo PY 83 (à esquerda) e o azul PB 15:3 (à direita) ²¹.

²¹ Espectros retirados da seguinte referência bibliográfica: Schulte, F., Brzezinka, K., Lutzenberger, K., Stege, H., Panne, U., 'Raman spectroscopic of synthetic organic pigments used in 20th century works of art', *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**(10) (2008) 1455-1463.

Anexo II – Objectos de estudo

As seguintes pinturas apresentadas constituem os objectos de estudo deste trabalho e encontram-se dispostas por ordem cronológica. As descrições de cada pintura foram obtidas durante o contacto com o pintor I Gusti Wedagama (no caso da pintura AZ.760) e/ou nas fichas de inventário dos Museus proprietários: Museu Nacional de Etnologia (MNE) e Museu do Oriente (MO).

i) Pintura AZ.760

Proprietário: Museu Nacional de Etnologia

Proveniência: Bali, centro artístico de Ubud

Data: provavelmente dos inícios do século XX

Dimensões: 88X108 cm

Descrição: Existiam muito poucas informações acerca desta pintura no inventário do Museu. Apenas se encontrava referido que o tema representado poderia ser religioso. No entanto, segundo o pintor I Gusti Wedagama a temática retratada foi retirada do épico Mahabharata e representa uma história de amor do filho de Arjuna, o Bimaniu (situado no canto inferior direito do quadro). Segundo este pintor não é comum a representação desta história. No centro da pintura encontra-se pintado um templo balinês típico de uma nascente de água pois, o telhado está dividido em sete níveis. Estes tipos de templos são usados pelos balineses para limpar o corpo e o espírito (Figura 23).

Intervenções de conservação e restauro: Esta pintura já foi sujeita a uma intervenção de restauro cuja autoria e a data são desconhecidas. Durante esta intervenção foi colocada uma tela de reforço, foram efectuados retoques pictóricos e foi colocada uma camada de verniz. Coloca-se a possibilidade da grade e da moldura não serem originais.



Figura 23. Fotografia da pintura AZ.760.

ii) Pintura 8.1ID12

Proprietário: Museu do Oriente

Proveniência: Bali

Data: aproximadamente de 1950

Dimensões: 88X219 cm

Descrição: Pintura rectangular colorida cujo tema não foi identificado. Composição com cenas seccionadas em três níveis, divididas por linhas com motivos ondulantes. Na parte inferior do quadro observa-se duas personagens rodeadas por uma auréola amarela que devem retratar dois deuses (Figura 24).



Figura 24. Fotografia da pintura 8.1ID12.

iii) Pintura 8.1ID4

Proprietário: Museu do Oriente

Proveniência: Bali

Data: aproximadamente de 1970

Dimensões: 77X180 cm

Descrição: Pintura rectangular colorida, com cenas de um personagem do épico Ramayana, o Hanuman. A composição encontra-se seccionada em sete cenas, com imagens da vida do Hanuman (Figura 25).



Figura 25. Fotografia da pintura 8.1ID4.

iv) Pintura 8.1ID23

Proprietário: Museu do Oriente

Proveniência: Bali

Data: 2002

Dimensões: 135X135 cm

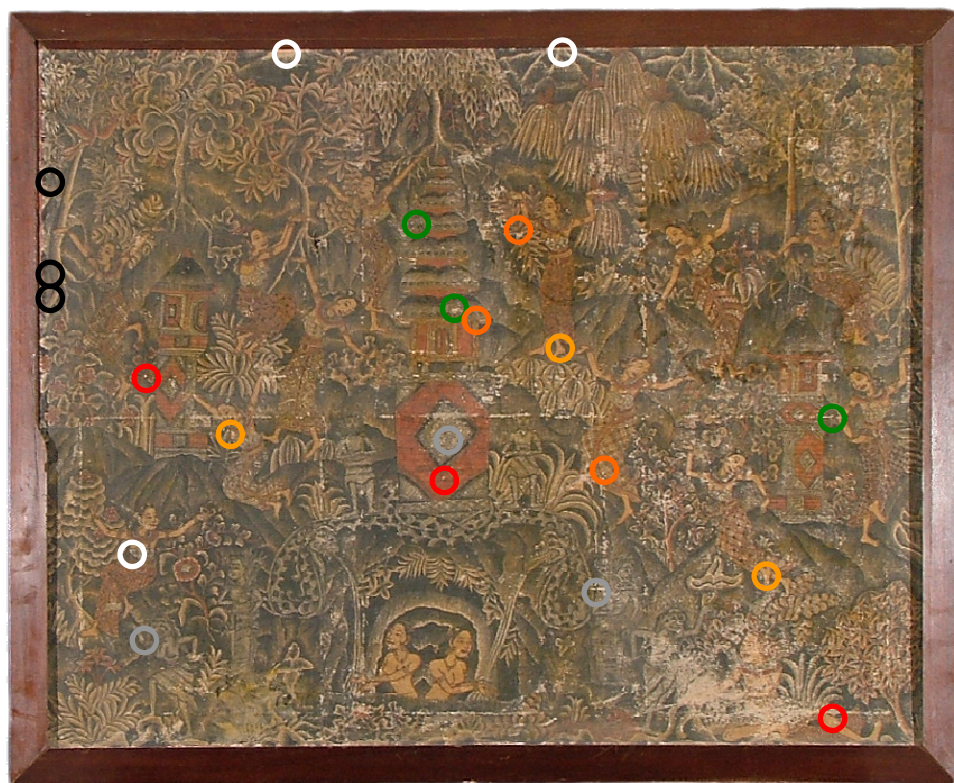
Descrição: Pintura Kamasan colorida, com uma cena do Ramayana. Composição com uma cena em que Lakshmana, instruído por Vibishana e acompanhado pelos criados Mredah e Twalen (esquerda e direita da parte inferior), dispara uma seta contra uma nuvem escura e mata Indajit (direita da parte superior). O céu enche-se de setas flamejantes e Nila e Sugriva (ao centro) ameaçam ogres e os seus criados, Delam e Sangut (à direita). (Figura 26).



Figura 26. Fotografia da pintura 8.1ID23.

Anexo III – Parte experimental

III.1 Amostragem: Mapeamentos



Legenda:

- Branco
- Preto
- Cinzento
- Vermelho
- Amarelo
- Laranja
- Verde

Figura 27. Mapeamento da amostragem efectuada na pintura AZ.760.



Legenda:

- Branco
- Preto
- Cinzento
- Vermelho
- Rosa
- Amarelo
- Azul
- Verde
- Verde-aczentado

Figura 28. Mapeamento da amostragem efectuada na pintura 8.1ID12.

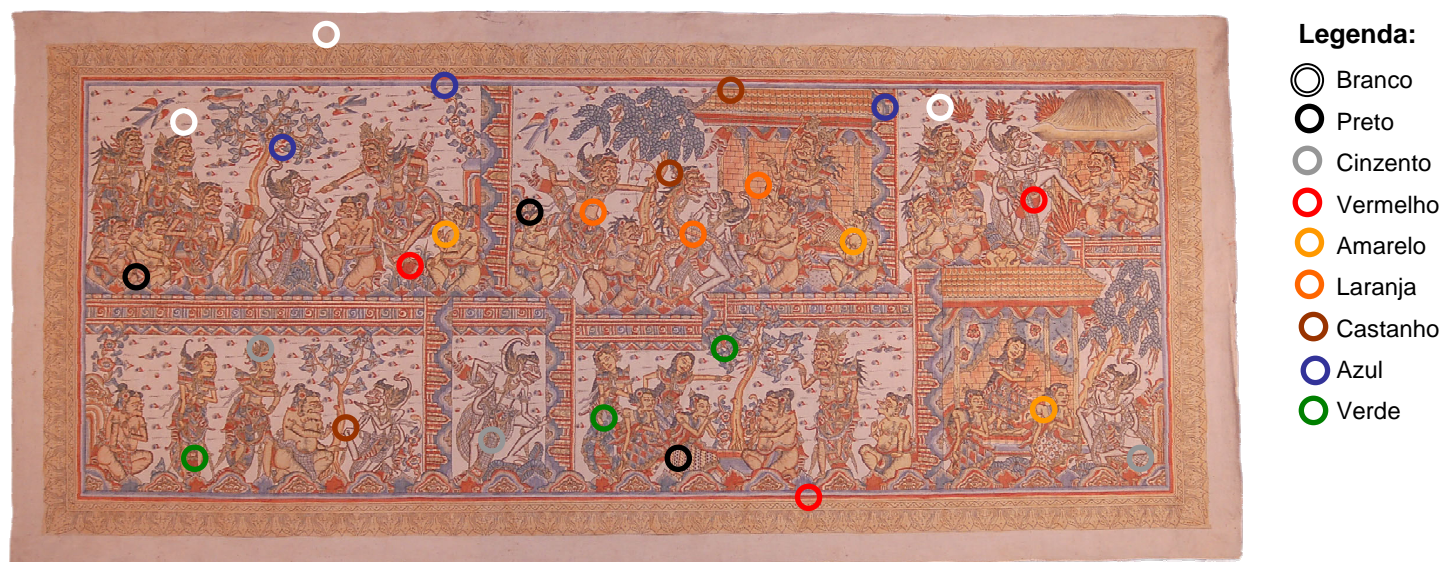


Figura 29. Mapeamento da amostragem efectuada na pintura 8.1ID4.

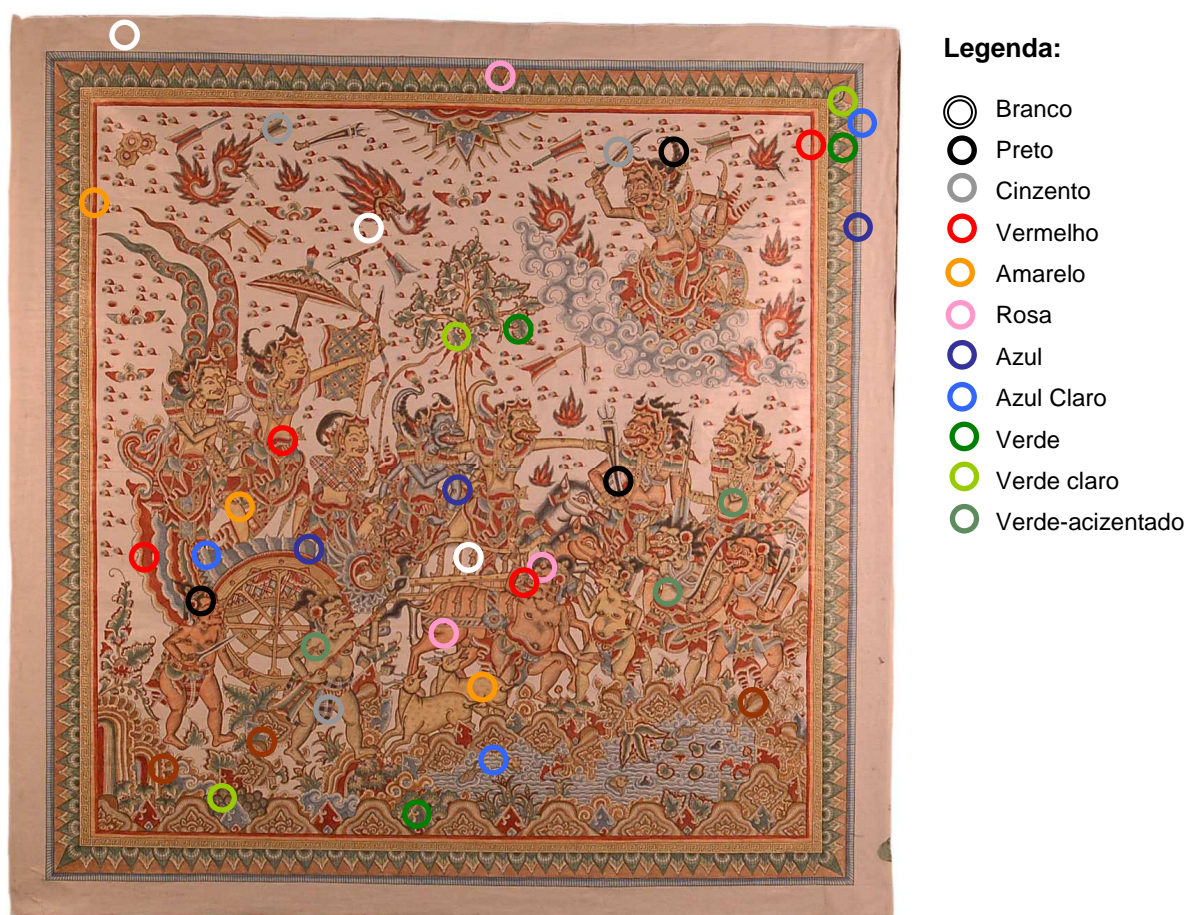


Figura 30. Mapeamento da amostragem efectuada na pintura 8.1ID23

III.2 Técnicas de exame e análise

Micro-Microscopia de Raman (μ -R)

Todos os espectros Raman foram adquiridos por um espectrómetro de Raman dispersivo da marca da marca *Jobin Yvon*, modelo Lab Ram 300, equipado com um microscópio Leica DM e duas linhas de excitação: laser de HeNe 632,8 nm, Renishaw HeNe 633, com a potência de 10 mW; e um laser a 532 nm (no estado sólido), Renishaw Nd:YAG 532, com a potência de 500 mW. A selecção da excitação dos comprimentos de onda dos lasers foi feita de acordo com a cor das amostras e de forma a otimizar os resultados, evitando fenómenos de fluorescência. Os espectros foram obtidos com as objectivas de 10X, 50X e 100X (conforme assinalado nas figuras) que resultam numa resolução espacial de ca. 6, 4 e 2 μ m de diâmetro, respectivamente. A potência nas amostras foi controlada através da aplicação de filtros, tendo variado entre 0,1 e 5 mW (para o laser 633 nm) e entre 3,75 e 37,5 mW (para o laser 532). Começou-se por usar primeiramente, na maior parte das análises, a potência mais baixa de forma a evitar a degradação dos pigmentos. Os espectros foram obtidos num intervalo entre 50-2200 cm^{-1} , e ocasionalmente entre 2800-4000 cm^{-1} , utilizando tempos de exposição entre 5 e 40 s e entre 3 a 15 acumulações, dependendo da razão sinal/ruído para cada espectro obtido. Antes de começar a analisar um conjunto de amostras por μ R, o espectrómetro era calibrado com uma referência padrão de silício, cuja banda mais intensa se encontra a $520,6 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. A resolução espectral do espectrómetro é ca. de 2 cm^{-1} .

Micro-Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (μ -EDXRF)

Utilizou-se um espectrómetro transportável da marca *ArtTax*, modelo *Intax GmbH*, equipado com uma ampola de raios-X de molibdénio (Mo). A identificação foi realizada usando um feixe primário como modo de excitação, com um diâmetro de 0,3 mm e um detector *xFlash* refrigerado pelo efeito de Peltier (Sidrift) com uma resolução inferior a 170 eV. As condições de análise foram as seguintes: diferença de potencial 40kV, intensidade de corrente 600 μ A e tempo de aquisição entre 120 e 200 s.

Microscopia de Varrimento Electrónica acoplada à Espectrometria de Raios-X Dispersiva de Energias (SEM-EDS)

Recorreu-se a um microscópio electrónico de varrimento de raios-X (SEM) da marca *Zeiss Germany* *DSM-962*, com um espectrómetro de dispersão de energias raios-X (EDS) da *Oxford Instruments*, modelo *Inca X-Sight*. A diferença de potencial empregue foi de 20 kV.

Micro-Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Usou-se um espectrómetro de infravermelhos, modelo *Nexus Nicolet*, acoplado a um microscópio *Continuum* da marca *Thermo Nicolet*. As amostras foram comprimidas numa célula de diamante e os espectros foram obtidos pelo método de transmissão a 128 scans.

Anexo IV – Resultados experimentais

IV.1 Resultados obtidos da análise por μ -XRF e SEM-EDS

Tabela 4. Resultados obtidos da análise por μ -XRF e SEM-EDS (assinalados a asterisco) das amostras retiradas das pinturas AZ.760, 8.1ID12, 8.1ID4, 8.1ID23. Os elementos encontram-se dispostos segundo três níveis, por ordem crescente de intensidade (de baixo para cima).

Pinturas balinesas				
Amostras	AZ.760	8.1ID12	8.1ID4	8.1ID23
Branco (J)	Ca, K Fe	Ca K, Fe	Ca K, Fe	Ca, K, Cl
Preto (I)	C*, O*, P* Hg*, Ca* K*, Mn*	Ca K, Fe Cl, S	K, Ca Fe	Ca, K
Cinzentos (F)	-	Ca K, Fe	Ca, K Fe	Ca, K Fe
Vermelho (G)	Fe*, Al*, Si*, Hg* Na*, K*, Ca*, Ti*, Ba*	Fe Ca K, Ti	Fe Ca, Ti K	Fe, Ca Ti
Rosa (S)	Fe Ca K	-	-	Fe Ca Ti, K
Amarelo (E)	Ca, Fe K, Zn Ti, Sr	Fe K, Ca	Fe Ca K	Fe Ca K
Laranja (H)	Fe, Ca K, Ti, Zn Zn, Sr	-	Fe Ca Ti, K	-
Castanho (O)	-	-	Fe, Ca	Fe, Ca Ti, K
Azul (R)	-	Fe, K, Ca Ti, Cl, Si	Ca, Ti K	Ca, Ti, Fe K
Azul claro (R)	-	-	-	Ca S, Cl, K, Ti
Verde (C)	Si* Al*, Fe*, Mg*, K*	Fe K, Ca, Ti	Ca, Ti, Fe K	Ca, Ti, Fe K, Cl
Verde claro (C)	-	-	-	Fe, Ca, Ti K
Verde acinzentado (T)	-	Fe Ca K	-	Fe, Ca

Tabela 5. Resultados obtidos da análise por μ -XRF dos pigmentos enviados de Bali: *putih*, *hitam*, *hhtam*, *merah*, amarelo, *cocklat*, *merah cocklat*, verde. Os elementos encontram-se dispostos segundo três níveis, por ordem crescente de intensidade (de baixo para cima).

Pigmentos balineses							
<i>putih</i>	<i>hitam</i>	<i>hhtam</i>	<i>merah</i>	<i>amarelo</i>	<i>cocklat</i>	<i>merah cocklat</i>	<i>verde</i>
Ca K, P Fe, Zn, Sr	Hg, S Fe	Ca Sr, Zn, P K, Cl	Hg Fe, Zn, Sr Ca, K, Ti, At	S, Cl K, Ca Mn, Fe	Fe Ca, Ti, Zn K, Cu, La, U	Fe Ca, K, Ti, Mn Cu, Zn, Sr	S, Cl K, Ca, Fe Zn, Ti, Br

IV.2 Resultados obtidos da análise por μ -R

Vermelhos e rosas

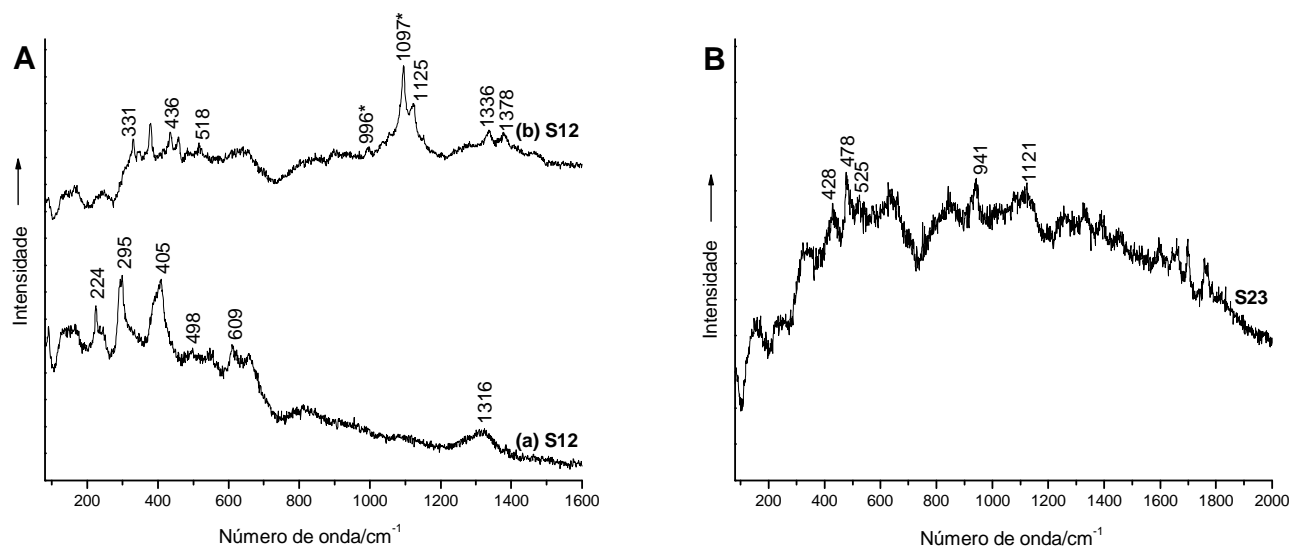


Figura 31. (A) Espectros Raman obtidos da análise de um grão rosa (a) e de um grão branco (b) das amostras rosas (S) pertencentes à pintura 8.1ID12₁₉₅₀. Podem-se observar as bandas características da hematite (a), do amido (b) e de uma cola animal (assinalada a asterisco). **(B)** Espectro Raman obtido da análise de um grão branco das amostras rosas (S) pertencentes à pintura 8.1ID23₂₀₀₂. Podem-se observar as bandas características do amido. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 50X e 100X e potência na amostra 1 mW e 5 mW.

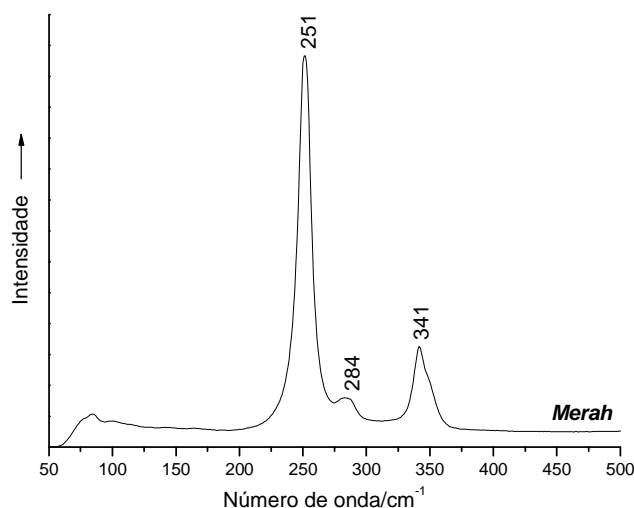


Figura 32. Espectro Raman obtido da análise do pimento vermelho (*Merah*). Podem-se observar as bandas características do cinábrio. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva de 50X, potência na amostra 0,1 mW.

Amarelos, laranjas e castanhos

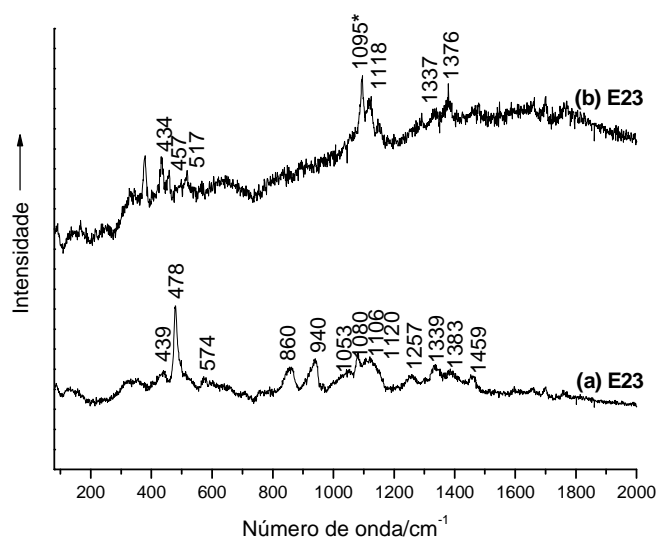


Figura 33. Espectros Raman obtidos da análise de dois grãos brancos das amostras amarelas (E) pertencentes à pintura 8.1ID23₂₀₀₂: (a) e (b). Podem-se observar as banda características do amido e de uma cola animal (assinaladas a asterisco). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva de 100X, potências nas amostras 2,5 mW.

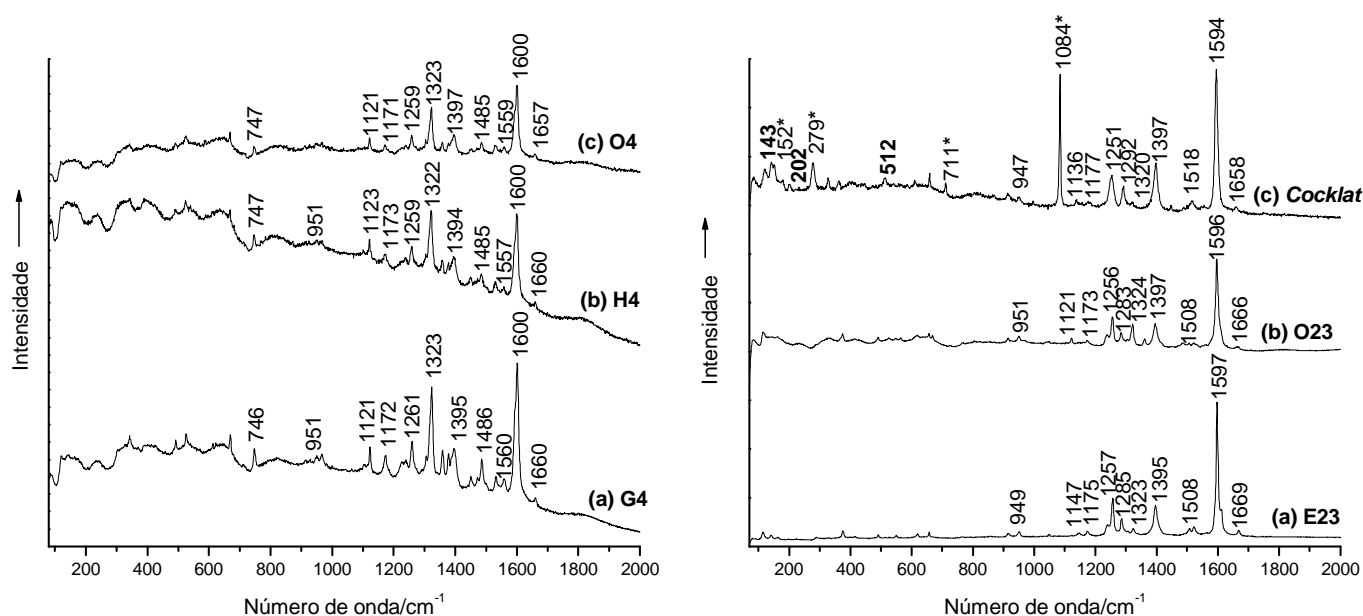


Figura 34. (A) Espectros Raman obtidos da análise das amostras vermelhas (G), laranjas (H) e castanhas (O) pertencente à pintura 8.1ID4₁₉₇₀: (a), (b) e (c), respectivamente. Podem-se observar as bandas características dos naftol AS. **(B)** Espectros Raman obtidos da análise: das amostras amarelas (E) e castanhas (O) pertencentes à pintura 8.1ID23₂₀₀₂: (a) e (b), respectivamente, e do pigmento castanho (*Cocklat*). Podem-se observar as bandas características dos diarilido, da calcite (assinaladas a asterisco) e da anatase (assinaladas a negrito). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 50X e 100X, potência nas amostras 1mW.

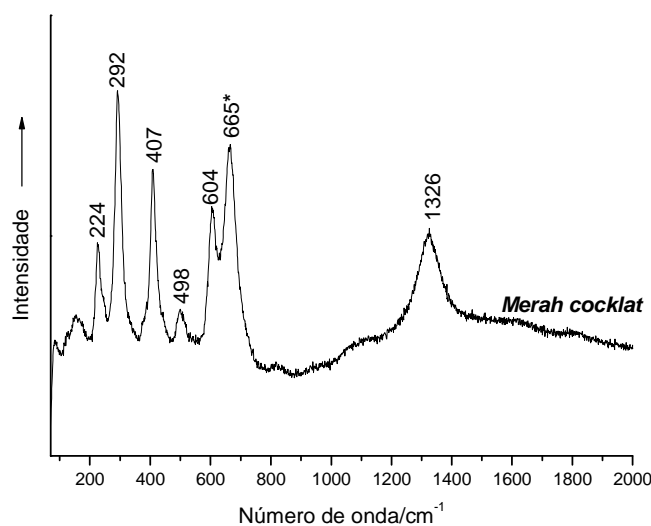


Figura 35. Espectro Raman obtido da análise do pigmento castanho (*Merah cocklat*). Podem-se observar as bandas características da hematite e da magnetite (assinalada a asterisco). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 50X e potência na amostra de 1 mW.

Azuis e verdes

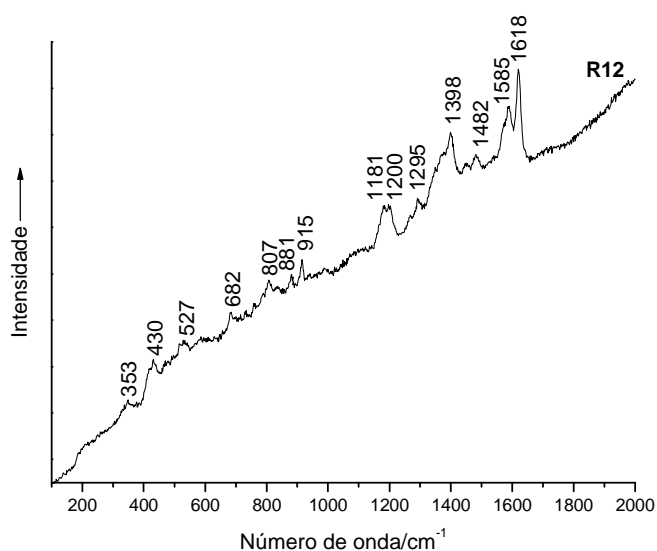


Figura 36. Espectro Raman obtido da análise das amostras azuis (R) pertencentes à pinturas 8.1ID12₁₉₅₀. As bandas assinaladas não foram possíveis de serem identificadas. Condições experimentais: linha de excitação do laser 532 nm; objectiva: 50X e potência energética 3,75 mW.

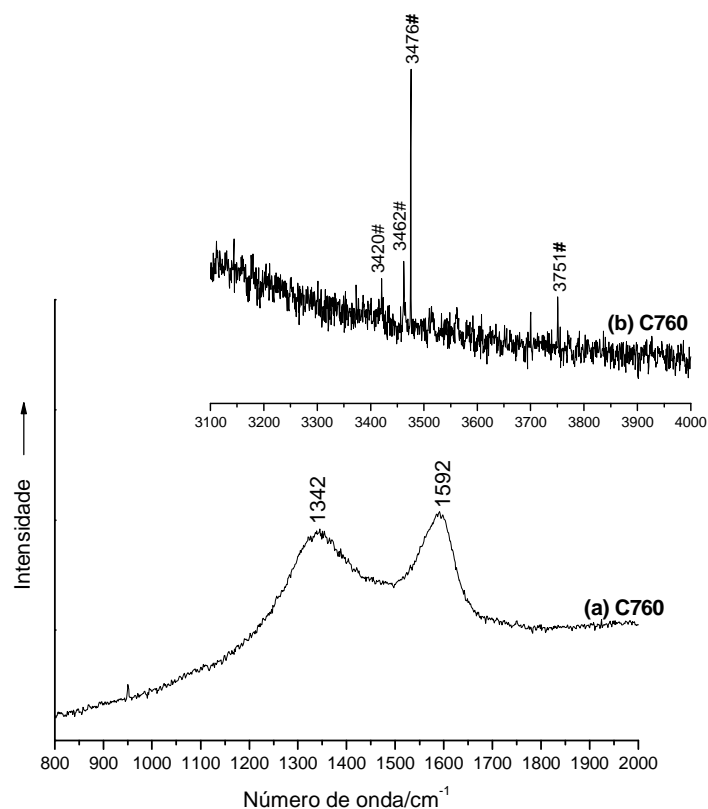


Figura 37. Espectros Raman obtidos da análise das amostras verdes (C) pertencentes à pintura AZ.760-1900. Podem-se observar as bandas características dos pigmentos negros à base de carbono (a) e de uma terra-verde (b). Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva 100X e potência nas amostras de 2,5 mW.

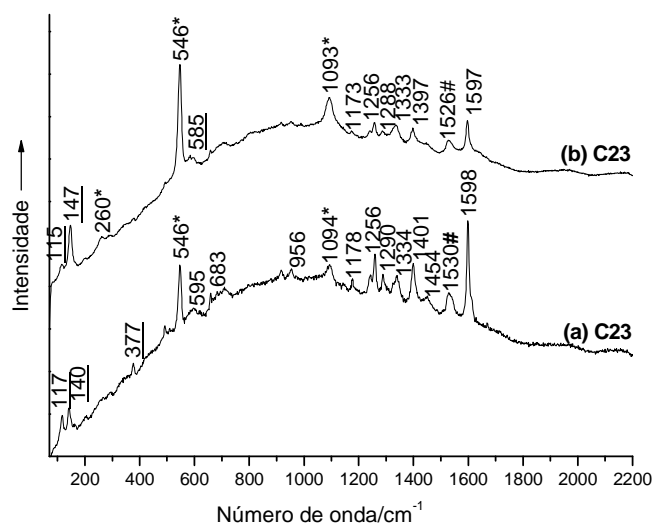


Figura 38. Espectros Raman obtidos da análise: das amostras verdes (C) pertencentes à pintura 8.1ID23₂₀₀₂ (a) e das amostras verdes claras pertencentes à mesma pintura (b). Podem-se observar as bandas características dos diarilido, da lazurite (assinaladas a asterisco) e de uma ftalocianina azul (assinaladas a cardinal). As bandas que se encontram sublinhadas não foram possíveis de ser identificadas. Condições experimentais: linha de excitação do laser 532 nm, objectiva 50X e 100X, potência nas amostras de 3,75 e 37,5 mW.

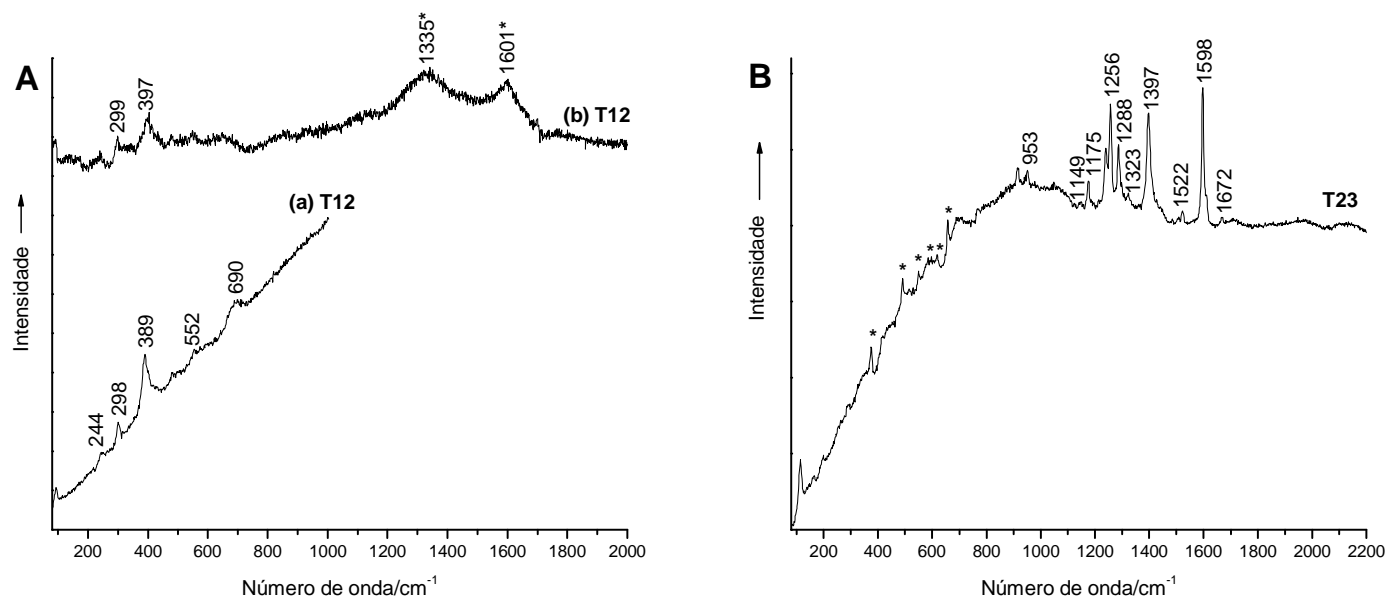


Figura 39. (A) Espectros Raman das amostras verde-acizentadas (T) pertencentes à pintura 8.1ID12₁₉₅₀. Podem-se observar as bandas características da goetite e de pigmentos negros à base de carbono (assinaladas a asterisco). **(B)** Espectros Raman das amostras verde-acizentadas (T) pertencentes à pintura 8.1ID23₂₀₀₂. Podem-se observar as bandas características dos diarilido (a asterisco encontram-se assinaladas as bandas resultantes das vibrações estruturais e das vibrações dos anéis características destes pigmentos). Condições experimentais: linha de excitação do laser 532 nm, objectivas de 50 e 100X e potência na amostra 3,75 e 37,5 mW.

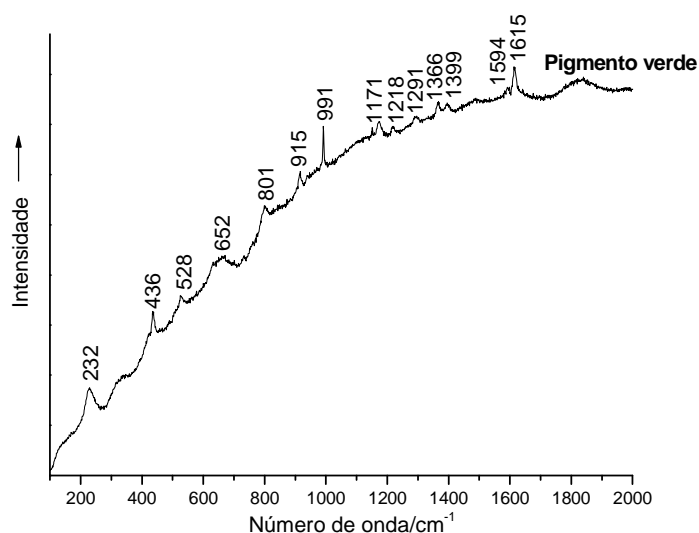


Figura 40. Espectro Raman obtido da análise do pigmento verde. As bandas assinaladas não foram possíveis de serem identificadas. Condições experimentais: linha de excitação do laser 633 nm, objectiva de 50X e potência na amostra de 1 mW.

INDONESIAN PAINTING: PIGMENT CHARACTERISATION OF MODERN BALINESE PAINTING BY RAMAN MICROSCOPY

M. R. Marcelino,¹ S. Lopes,² V. S. F. Muralha^{3,*}

¹ Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal

² Museu do Oriente, Avenida de Brasília, Doca de Alcântara (Norte), 1350-352 Lisboa, Portugal.

³ VICARTE: Vidro e Cerâmica para as Artes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal, solange@fct.unl.pt

Main scientific topic: FT-IR and Raman microscopy

Preferred type of presentation: ORAL

I intend to submit a full paper to Analytical Bioanalytical Chemistry: YES

Introduction

The colour palette from three 20th century and one 21th century Indonesian paintings from the island of Bali was determined by Raman microscopy, a powerful non-destructive technique. Those paintings are typical of Hindu religious iconography, mainly with themes, episodes and battles from the literary epics [1]. There is very little information concerning the artistic techniques from this region of the world. Another interesting aspect of such a study would be to observe if within the time span of one century there was a change in the palette. In order to add more insight into modern Indonesian painting techniques the findings were also compared with samples of representative pigments commonly used by Bali artists, donated by a Balinese painter.

Experimental

List of paintings: AZ.760 dated from the first decades of the 20th century, 8.1ID12 dated from 1950, 8.1ID4 dated from 1970, and 8.1ID23 dated from 2003. Samples were removed from each painting, and were chosen to represent the colour palette. The pigments were analysed as given. The main analytical techniques used were: Raman Microscopy (Jobin Yvon, LabRam 300, laser He-Ne 633 nm and solid state 532 nm) for pigment identification, FTIR (Nicolet Nexus spectrophotometer with a Continuum microscope) for binding medium identification, and micro X-ray fluorescence spectroscopy (μ -XRF, Intax GmbH, Mo anode) for elemental identification.

Results

The most striking finding of our study was the increasing substitution of natural pigments by modern synthetic ones. On the other hand our task of identifying those modern organic synthetic pigments was the biggest challenge, since there are many chemical classes and hundreds of different pigments catalogued [2]. Although the pigments donated were mainly inorganic ones (red and yellow ochre, bone white, carbon based black and vermilion) the green and yellow pigments are most likely lakes. μ -XRF showed the presence of Ca and Fe usually indicative of metal salts. In all of the paintings the white is identified as starch, a common binder usually got from rice, used for priming the canvas in Indonesian painting [3]. The red pigments were substituted from the common red ochre and vermilion (in AZ.760 and 8.1ID12) to β -

naphtol red pigments lakes. Similarly the yellow pigments move from yellow ochre to a resin pigment and a diarylide pigment. The blue and green colours showed interesting features since they are composed of mixtures instead of a single pigment. Ultramarine, the synthetic lazurite was always used, but in, 8.1ID4 and 8.1ID23 it is mixed with a blue phthalocyanine and anatase, a titanium oxide (Fig. 1). This feature indicates the need of exploring different hues for the same colour. The green colour was obtained with the same mixture, but probably a green phthalocyanine was employed. More traditionally the black colour was a carbon-based pigment, and in some paintings there is evidence of a bone black, with the phosphate Raman band at ca. 960 cm^{-1} .

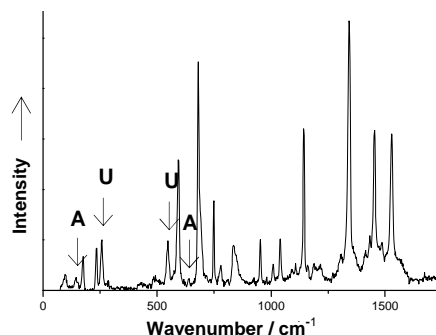


Figure 1: Raman spectrum of the blue colour in painting 8.1ID4, showing the main Raman bands of ultramarine blue (U), anatase (A) and a blue phthalocyanine.

Conclusions

Raman Microscopy proved to be a powerful tool to characterise the colour palette of contemporary Bali painting. The pigments used range from the natural inorganic pigments to the use of modern organic synthetic pigments. The main classes of those pigments were identified and in some case the particular pigment also.

Acknowledgements

V. S. Muralha would like to acknowledge Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT/MCTES) for a post-doctoral grant (SFRH/BPD/42286/2007). The authors would like to thank the Museu do Oriente and Museu Nacional de Etnologia for allowing the access to the paintings and the painter I Gusti Wedagama for sending the pigments.

References

1. U. Ramseyer, The art and culture of Bali (Oxford University Press, Switzerland, 1977).
2. W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications (WILEY-VCH, Weinheim, 2004).
3. M. Covarrubias, Island of Bali (Alfred A. Knoff, New York, 1973).